

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) EP 0 741 163 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
06.11.1996 Patentblatt 1996/45

(51) Int Cl. 6: C08K 5/00, C08K 5/3492,
C08K 5/3435, C08K 5/353,
C08G 73/06

(21) Anmeldenummer: 96810263.2

(22) Anmeldetag: 24.04.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE DK ES FR GB IT

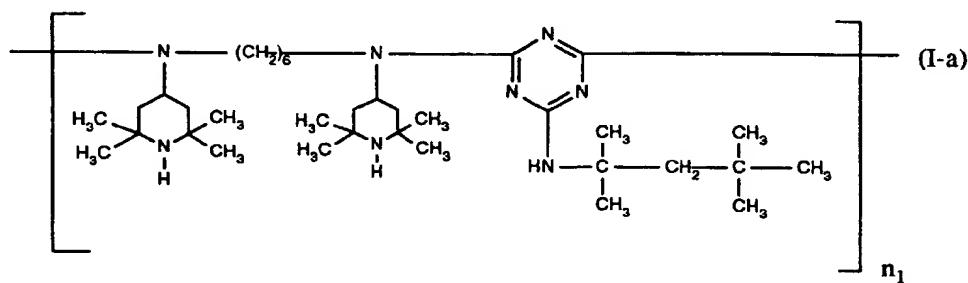
(71) Anmelder: CIBA-GEIGY AG
4002 Basel (CH)

(30) Priorität: 03.05.1995 EP 95810289

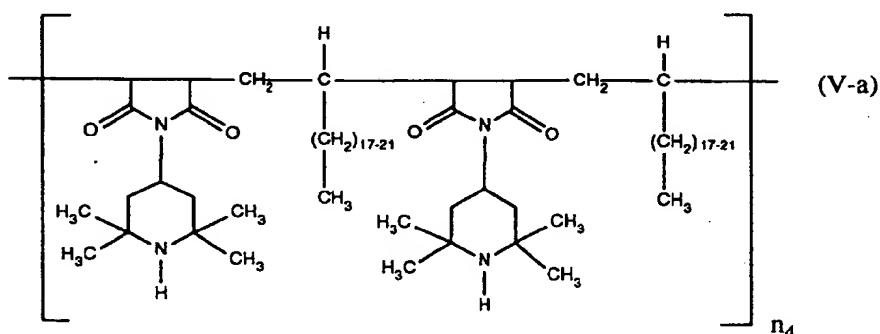
(72) Erfinder: Gugumus, François, Dr.
4123 Allschwil (CH)

(54) Synergistisches Stabilisatorgemisch

(57) Ein synergistisches Stabilisatorgemisch enthaltend eine Komponente a) und beispielsweise eine Komponente d), wobei die Komponente a) zum Beispiel eine Verbindung der Formel I-a ist,



worin n_1 ein Zahl von 2 bis 50 bedeutet, und die Komponente d) zum Beispiel eine Verbindung der Formel V-a ist,



worin n_4 eine Zahl von 1 bis 50 darstellt.

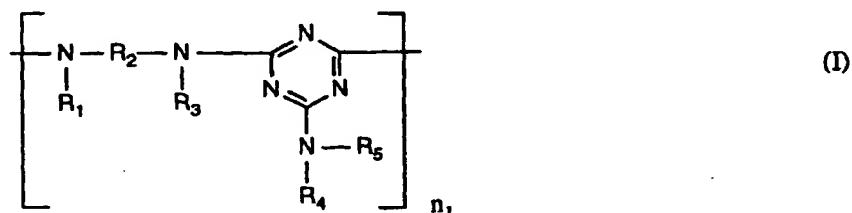
Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Stabilisatorsystem enthaltend zwei spezifische hochmolekulare Polyalkylpiperidinderivate, die Verwendung dieses Stabilisatorsystems zum Stabilisieren von organischem Material sowie das mit dem erwähnten Stabilisator system gegen thermischen, oxidativen oder lichtinduzierten Abbau geschützte organische Material.

In US-A-4 692 486, US-A-4 863 981, US-A-4 957 953, US-A-5 439 959, WO-A-92/12 201, EP-A-449 685, EP-A-632 092, GB-A-2 267 499 und in der Research Disclosure 34549 (Januar 1993) werden Stabilisatorgemische beschrieben, welche zwei Polyalkylpiperidinderivate enthalten.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Stabilisatorgemisch enthaltend eine Komponente a), b) oder c) und eine Komponente d) oder e), wobei

die Komponente a) mindestens eine Verbindung der Formel I ist,

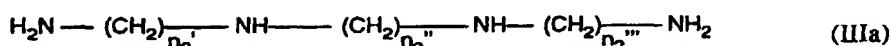


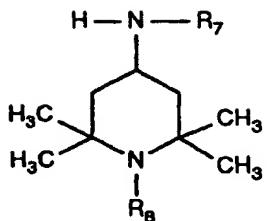
worin R₁, R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₅-C₁₂-Cycloalkyl, Phenyl, durch -OH und/oder C₁-C₁₀-Alkyl substituiertes Phenyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, am Phenylrest durch -OH und/oder C₁-C₁₀-Alkyl substituiertes C₇-C₉-Phenylalkyl oder eine Gruppe der Formel II bedeuten,



R₂ C₂-C₁₈-Alkylen, C₅-C₇-Cycloalkylen oder C₁-C₄-Alkylendi(C₅-C₇-cycloalkylen) ist oder die Reste R₁, R₂ und R₃ zusammen mit den Stickstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 10-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden oder R₄ und R₅ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- bis 10-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden,
R₆ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, O, -CH₂CN, C₃-C₆-Alkenyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, am Phenylrest durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₇-C₉-Phenylalkyl oder C₁-C₈-Acyl ist, n₁ eine Zahl von 2 bis 50 ist und mindestens einer der Reste R₁, R₃, R₄ und R₅ eine Gruppe der Formel II darstellt;

die Komponente b) ein Produkt erhältlich durch Umsetzung eines durch Reaktion eines Polyamins der Formel IIIa mit Cyanursäurechlorid erhaltenen Produktes mit einer Verbindung der Formel IIIb bedeutet,

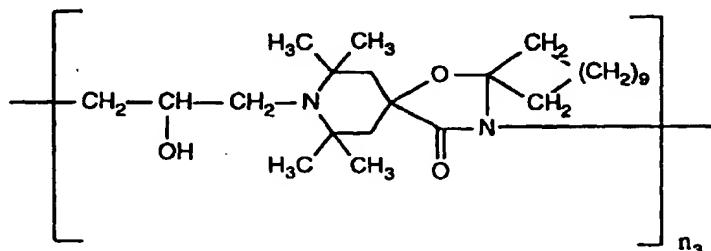




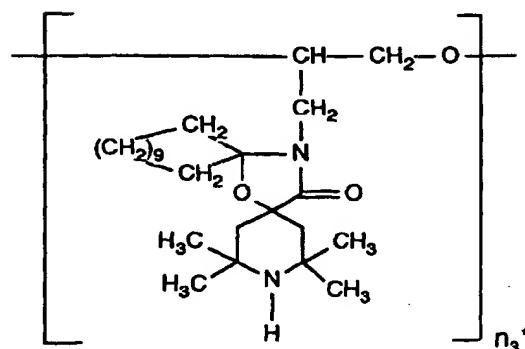
(IIIb)

worin n_2' , n_2'' und n_2''' unabhängig voneinander eine Zahl von 2 bis 12 sind,
 R_7 Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, Phenyl oder C₇-C₉-Phenylalkyl ist und R_8 eine der für R_6 angegebenen Bedeutungen besitzt;

15 die Komponente c) mindestens eine Verbindung der Formeln IVa und IVb ist,



(IVa)

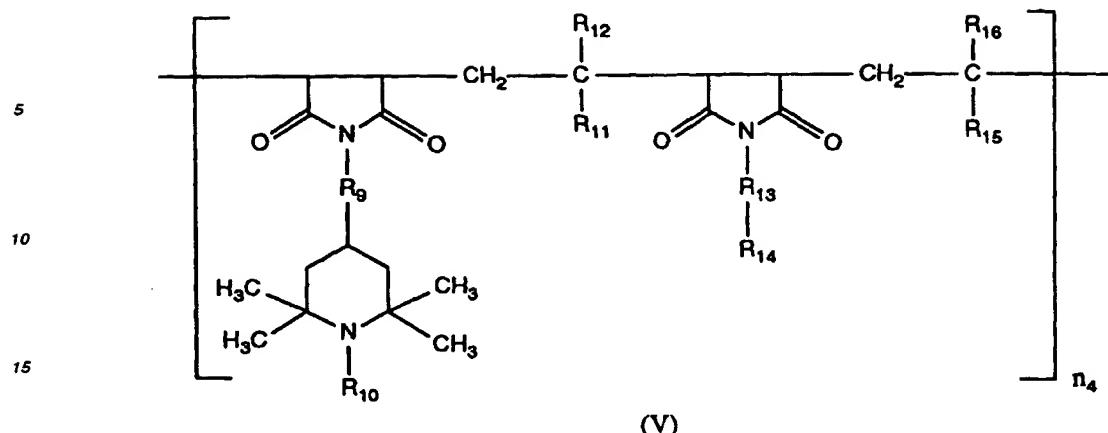


(IVb)

worin n_3 und n_3^* unabhängig voneinander eine Zahl von 2 bis 50 sind;
die Komponente d) mindestens eine Verbindung der Formel V ist,

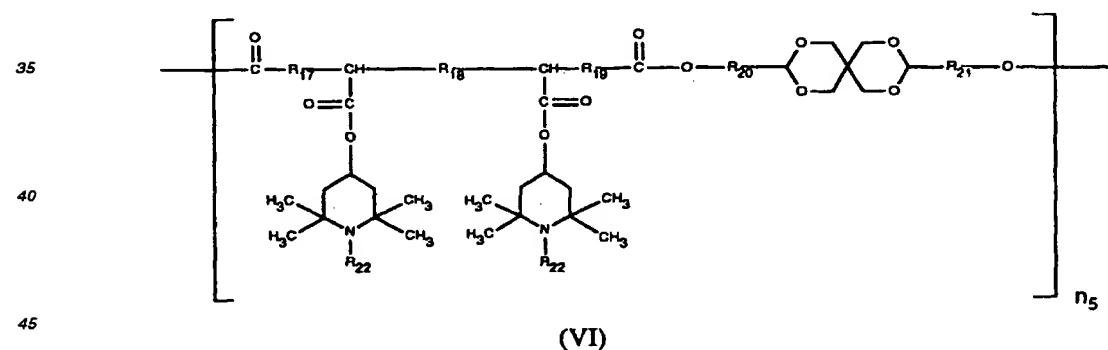
50

55



20 worin R₉ und R₁₃ unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder eine Gruppe -N(X₁)-CO-X₂-CO-N(X₃)- bedeuten, X₁ und X₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, Phenyl, C₇-C₉-Phenylalkyl oder eine Gruppe der Formel II sind,
X₂ eine direkte Bindung oder C₁-C₄-Alkylen darstellt,
R₁₀ eine der für R₆ angegebenen Bedeutungen besitzt,
25 R₁₁, R₁₂, R₁₅ und R₁₆ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₃₀-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl oder Phenyl bedeuten,
R₁₄ Wasserstoff, C₁-C₃₀-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, Phenyl oder eine Gruppe der Formel II darstellt und
n₄ eine Zahl von 1 bis 50 ist;

30 die Komponente e) mindestens eine Verbindung der Formel VI ist,



worin R₁₇, R₁₈, R₁₉, R₂₀ und R₂₁ unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder C₁-C₁₀-Alkylen sind,
50 R₂₂ eine der für R₆ angegebenen Bedeutungen besitzt und
n₅ eine Zahl von 1 bis 50 darstellt.

Beispiele für Alkyl mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, 55 tert-Butyl, 2-Ethylbutyl, n-Pentyl, Isopentyl, 1-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl, n-Hexyl, 1-Methylhexyl, n-Heptyl, Isoheptyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methylheptyl, 3-Methylheptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 1,1,3-Trimethylhexyl, 1,1,3,3-Tetramethylpentyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, 1-Methylundecyl, Dodecyl, 1,1,3,3,5,5-Hexamethylhexyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Eicosyl, Docosyl und Triacontyl. Eine der bevorzugten Bedeutungen von R₆, R₈, R₁₀ und R₂₂ ist C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl. Eine der bevorzugten Bedeutungen von R₁₁ und R₁₅ ist C₁-C₂₅-Alkyl, insbesondere C₁₅-C₂₅-Alkyl, z.B. Hexadecyl und C₁₈-C₂₂-Alkyl. Eine der bevorzugten

EP 0 741 163 A1

Bedeutungen von R₁₄ ist C₁-C₂₅-Alkyl, insbesondere Octadecyl.

Beispiele für C₅-C₁₂-Cycloalkyl sind Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl und Cyclododecyl. C₅-C₈-Cycloalkyl, insbesondere Cyclohexyl ist bevorzugt.

Durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₅-C₁₂-Cycloalkyl bedeutet zum Beispiel Methylcyclohexyl oder Dimethylcyclo-

5 hexyl.

Durch -OH und/oder C₁-C₁₀-Alkyl substituiertes Phenyl bedeutet zum Beispiel Methylphenyl, Dimethylphenyl, Trimethylphenyl, tert-Butylphenyl oder 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl.

Beispiele für C₇-C₉-Phenylalkyl sind Benzyl und Phenylethyl.

Am Phenylrest durch -OH und/oder durch Alkyl mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen substituiertes C₇-C₉-Phenylalkyl bedeutet zum Beispiel Methylbenzyl, Dimethylbenzyl, Trimethylbenzyl, tert-Butylbenzyl oder 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl.

Beispiele für C₃-C₆-Alkenyl sind Allyl, 2-Methallyl, Butenyl, Pentenyl und Hexenyl. Allyl ist bevorzugt.

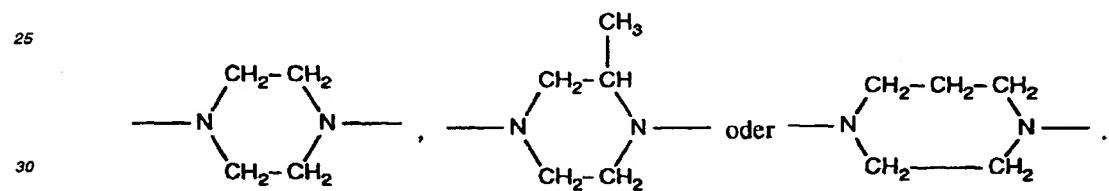
C₁-C₈-Acyl bedeutet bevorzugt C₁-C₈-Alkanoyl, C₃-C₈-Alkenoyl oder Benzoyl. Beispiele sind Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Pentanoyl, Hexanoyl, Octanoyl, Benzoyl, Acryloyl und Crotonoyl.

15 Beispiele für Alkylen mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen sind Methylen, Ethylen, Propylen, Trimethylen, Tetramethylen, Pentamethylen, 2,2-Dimethyltrimethylen, Hexamethylen, Trimethylhexamethylen, Octamethylen und Decamethylen, R₂ bedeutet bevorzugt Hexamethylen, R₁₇ und R₁₉ bedeuten bevorzugt Methylen, R₂₀ bedeutet bevorzugt 2,2-Dimethylmethylen und R₂₁ 1,1-Dimethylmethylen.

Ein Beispiel für C₅-C₇-Cycloalkylen ist Cyclohexylen.

20 Ein Beispiel für C₁-C₄-Alkylendi(C₅-C₇-cycloalkylen) ist Methylendicyclohexylen.

Bilden die Reste R₁, R₂ und R₃ zusammen mit den Stickstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 10-gliedrigen heterocyclischen Ring, so handelt es sich beispielweise um



Ein 6-gliedriger heterocyclischer Ring ist bevorzugt.

35 Bilden die Reste R₄ und R₅ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- bis 10-gliedrigen heterocyclischen Ring, so handelt es sich beispielsweise um 1-Pyrrolidyl, Piperidino, Morpholino, 1-Piperazinyl, 4-Methyl-1-piperazinyl, 1-Hexahydroazepinyl, 5,5,7-Trimethyl-1-homopiperazinyl oder 4,5,5,7-Tetramethyl-1-homopiperazinyl. Morpholino ist besonders bevorzugt.

Eine der bevorzugten Bedeutungen von R₁₁ und R₁₅ ist Phenyl.

X₂ und R₁₈ sind bevorzugt eine direkte Bindung.

40 X₁, X₃, R₆, R₈, R₁₀ und R₂₂ bedeuten bevorzugt Wasserstoff.

n₁ bedeutet bevorzugt 2-25.

n₂', n₂'' und n₂''' bedeuten bevorzugt 2-4.

n₃ und n₃* bedeuten bevorzugt 2-25, insbesondere 2-20 oder 2-10.

45 n₄ bedeutet bevorzugt 1-25, insbesondere 1-20 oder 1-10.

n₅ bedeutet bevorzugt 1-25, insbesondere 1-20 oder 1-10.

Die als Komponenten a) bis e) beschriebenen Verbindungen sind im wesentlichen bekannt (teilweise im Handel erhältlich) und können nach bekannten Verfahren, zum Beispiel wie in US-A-4 086 204, US-A-4 331 586, US-A-4 477 615 und Chemical Abstracts - CAS No. 136 504-96-6, US-A-4 340 534, US-A-4 857 595, DD-A-262 439 (Derwent 89-122 983/17, Chemical Abstracts 111:58 964u), WO-A-94/12 544 (Derwent 94-177 274/22) und US-A-4 529 760 beschrieben, hergestellt werden.

50 Die Komponente b) kann in Analogie zu bekannten Verfahren zum Beispiel durch Umsetzung von einem Polyamin der Formel IIIa mit Cyanursäurechlorid in einem molaren Verhältnis von 1:2 bis 1:4 in Gegenwart von wasserfreiem Lithium-, Natrium- oder Kalium-carbonat in einem organischen Lösungsmittel wie 1,2-Dichlorethan, Toluol, Xylol, Benzol, Dioxan oder tert-Amylalkohol bei einer Temperatur von -20°C bis +10°C, bevorzugt -10°C bis +10°C, insbesondere 0°C bis +10°C, während 2 bis 8 Stunden und anschliessender Reaktion des erhaltenen Produktes mit einem 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidylamin der Formel IIIb hergestellt werden. Das molare Verhältnis von 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperi-

EP 0 741 163 A1

dylamin zu eingesetztem Polyamin der Formel IIIa beträgt beispielsweise 4:1 bis 8:1. Die Menge an 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidylamin kann auf einmal oder in mehreren Portionen im Abstand von einigen Stunden zugegeben werden.

Bevorzugt beträgt das Verhältnis Polyamin der Formel IIIa : Cyanursäurechlorid : 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidylamin der Formel IIIb 1:3:5 bis 1:3:6.

5 Folgendes Beispiel gibt eine Möglichkeit für die Herstellung der bevorzugten Komponente b) an.

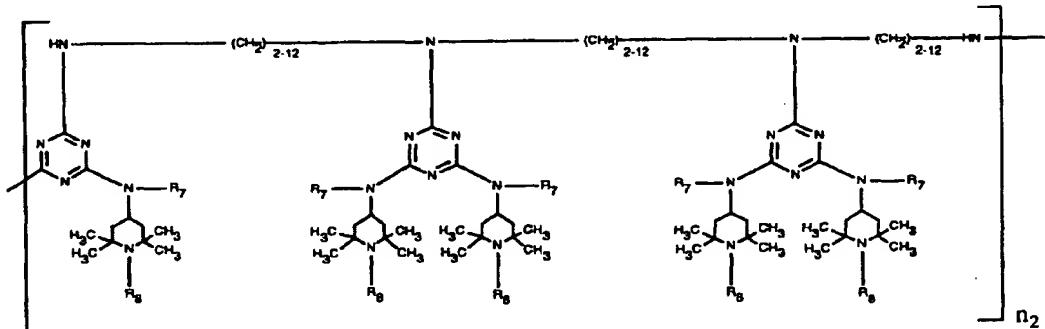
Beispiel: 23,6 g (0,128 Mol) Cyanursäurechlorid, 7,43 g (0,0426 Mol)

N,N'-Bis[3-aminopropyl]ethylenediamine und 18 g (0,13 Mol) wasserfreies Kaliumcarbonat werden in 250 ml 1,2-Dichlorethan bei 5°C unter Rühren während 3 Stunden umgesetzt. Die Mischung wird weitere 4 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. 27,2 g (0,128 Mol) N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)butylamin werden hinzugegeben und das erhaltene Gemisch 2 Stunden auf 60°C erwärmt. Es werden nochmals 18 g (0,13 Mol) wasserfreies Kaliumcarbonat hinzugegeben und das Gemisch weitere 6 Stunden bei 60°C erwärmt. Das Lösungsmittel wird unter leichtem Vakuum (200 mbar) abdestilliert und durch Xylen ersetzt. 18,2 g (0,085 Mol) N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)butylamin und 5,2 g (0,13 Mol) Natriumhydroxid (ground sodium hydroxide) werden hinzugefügt und das Gemisch am Rückfluss 2 Stunden erhitzt und weitere 12 Stunden wird das bei der Reaktion entstehende Wasser durch azeotrope Destillation entfernt. Das Gemisch wird filtriert. Die Lösung wird mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird verdunstet und der Rückstand bei 120-130°C im Vakuum (0,1 mbar) getrocknet. Die Komponente b) wird als farbloses Harz erhalten.

20 Allgemein kann die Komponente b) zum Beispiel durch eine Verbindung der Formel III-1, III-2 oder III-3 wiedergegeben werden. Sie kann auch als Gemisch dieser drei Verbindungen vorliegen.

25

30



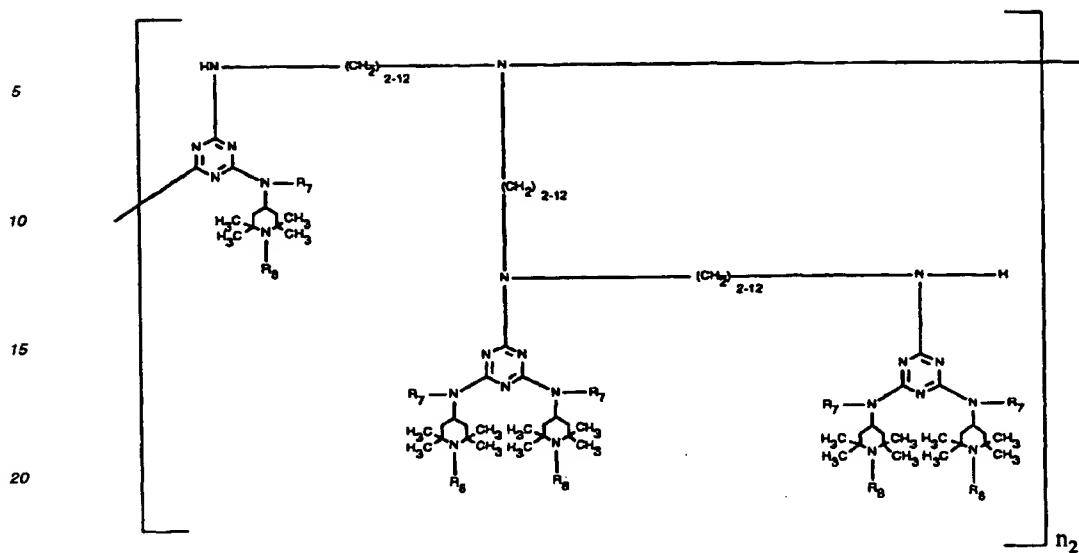
(III-1)

40

45

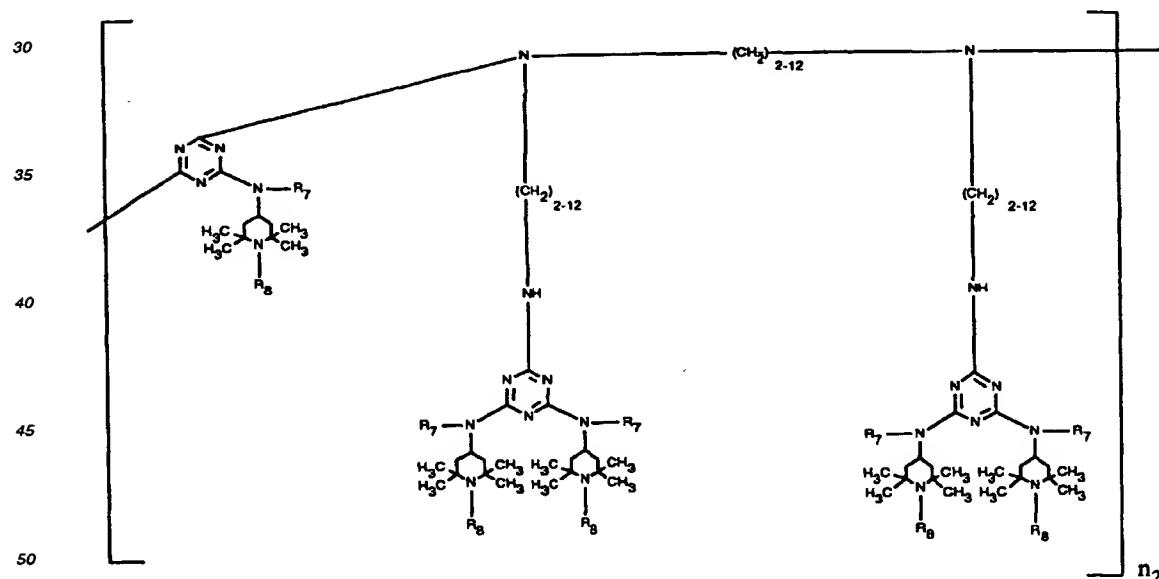
50

55



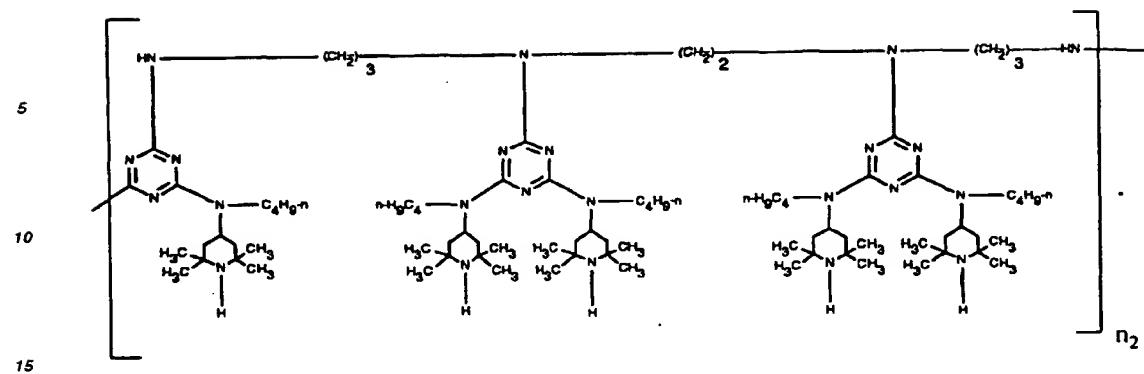
(III-2)

25

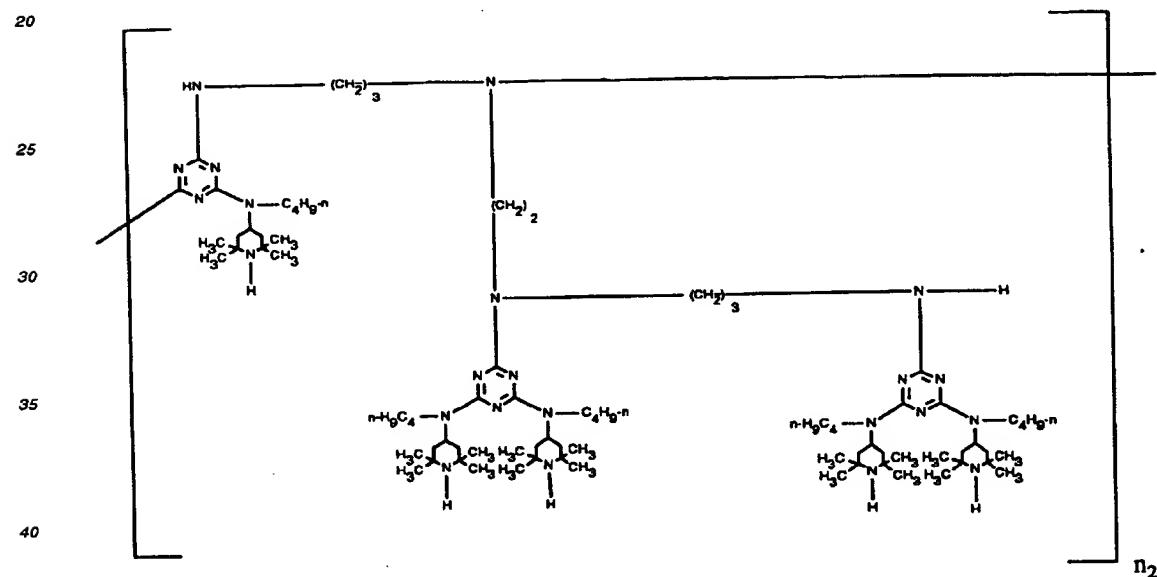


(III-3)

55 Eine bevorzugte Bedeutung der Formel III-1 ist



Eine bevorzugte Bedeutung der Formel III-2 ist

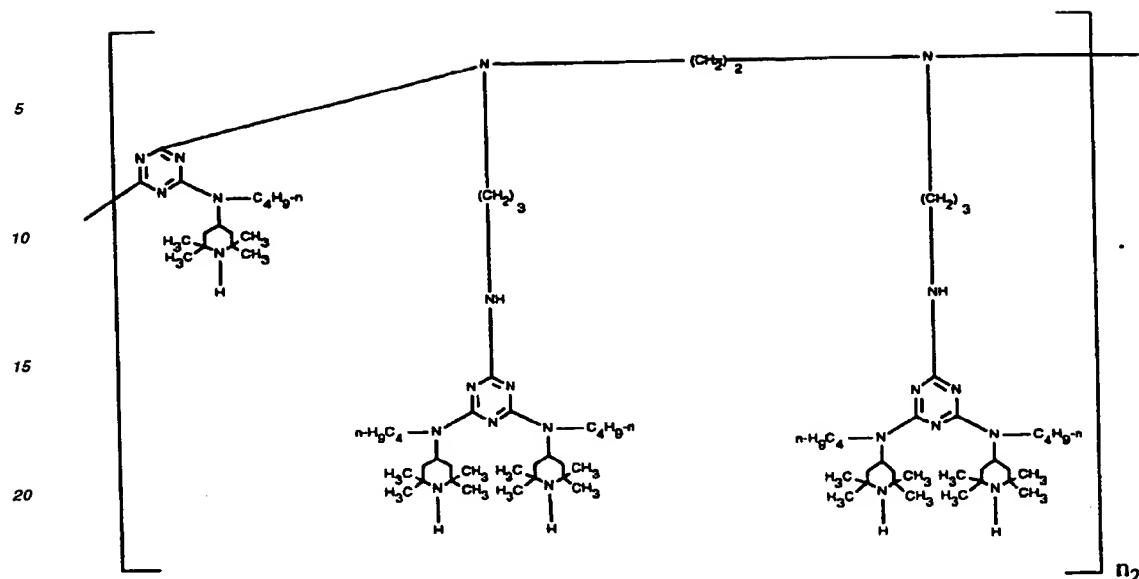


Eine bevorzugte Bedeutung der Formel III-3 ist

45

50

55



25

In den oben angegebenen Formeln III-1 bis III-3 bedeutet n_2 bevorzugt 1 bis 20.

Als Komponente a) wird bevorzugt ®CHIMASSORB 944, ®CYASORB UV 3346 oder ®DASTIB 1082, als Komponente b) ®UVASORB HA 88, als Komponente c) ®HOSTAVIN N 30, als Komponente d) ®UVINUL 5050 H, ®LICHT-SCHUTZSTOFF UV 31 oder ®LUCHEM B 18 und als Komponente e) ®MARK LA 63 oder ®MARK LA 68 eingesetzt.

30

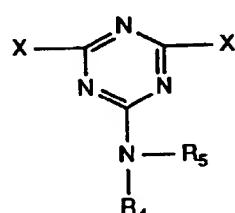
Die Verbindungen der Formeln IVa und IVb können zusammen als Gemisch antreffen und auch als solches als Komponente c) in dem erfindungsgemässen Stabilisator system eingesetzt werden. Das Verhältnis von IVa:IVb beträgt z.B. 20:1 bis 1:20 oder 1:10 bis 10:1.

35

Die Bedeutungen der Endgruppen, die in den Verbindungen der Formeln I, III-1, III-2, III-3, IVa, IVb, V und VI die freien Valenzen absättigen, sind abhängig von den zur Herstellung benutzten Verfahren. Die Endgruppen können auch nach der Herstellung der Verbindungen noch modifiziert werden.

Erfolgt die Herstellung der Verbindungen der Formel I durch Umsetzung einer Verbindung der Formel

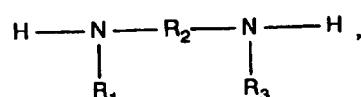
40



45

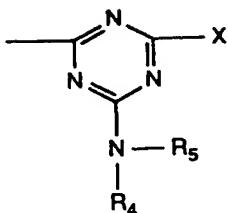
worin X beispielsweise Halogen, insbesondere Chlor, bedeutet und R_4 und R_5 die oben angegebenen Definitionen besitzen, mit einer Verbindung der Formel

50

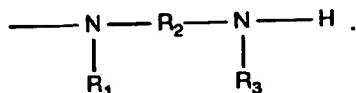


55

worin R_1 , R_2 und R_3 die oben angegebenen Bedeutungen haben, so ist die Endgruppe, die an den Diaminorest gebunden ist, Wasserstoff oder



10 und die Endgruppe, die an den Triazinrest gebunden ist, X oder

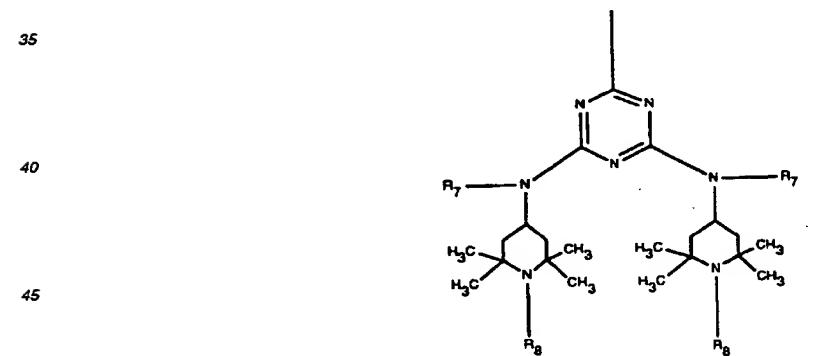


20 Bedeutet X ein Halogen, so ist es vorteilhaft, dieses nach beendeter Umsetzung z.B. durch -OH oder eine Aminogruppe auszutauschen. Als Beispiele für Aminogruppen seien genannt: Pyrrolidin-1-yl, Morpholino, -NH₂, -N(C₁-C₈-Alkyl)₂ und -NR(C₁-C₈-Alkyl), worin R Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel II ist.

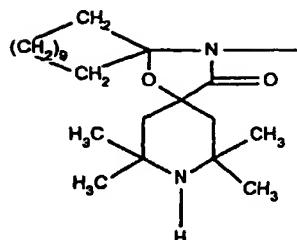
In den Verbindungen der Formel III-1, III-2 und III-3 ist die Endgruppe, die an den Triazinrest gebunden ist, zum Beispiel Cl oder eine Gruppe



und die Endgruppe, die an den Aminorest gebunden ist, zum Beispiel Wasserstoff oder eine Gruppe



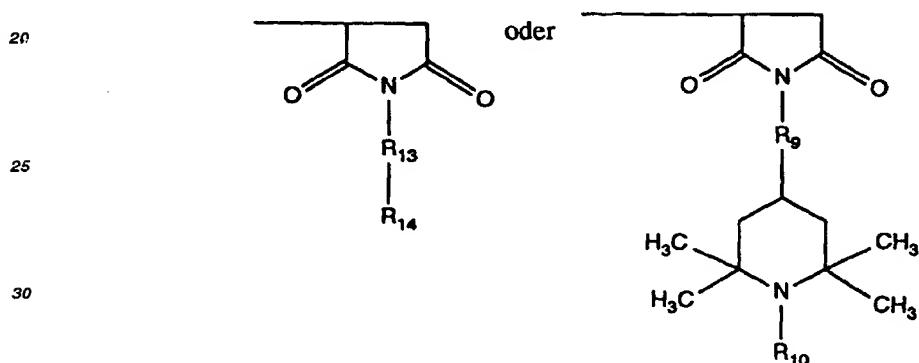
50 In den Verbindungen der Formel IVa kann die Endgruppe, die an den Stickstoff gebunden ist, z. B. Wasserstoff bedeuten und die Endgruppe, die an den 2-Hydroxypropylenrest gebunden ist, kann z. B. eine Gruppe



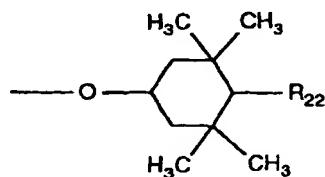
sein.

In den Verbindungen der Formel IVb kann die Endgruppe, die an den Dimethylenrest gebunden ist, z. B. -OH bedeuten und die Endgruppe, die an den Sauerstoff gebunden ist, kann z. B. Wasserstoff sein. Die Endgruppen können 15 auch Polyetherreste darstellen.

In den Verbindungen der Formel V ist die Endgruppe, die an den 2,5-Dioxopyrrolidinring gebunden ist, z.B. Wasserstoff und die Endgruppe, die an den Rest -C(R₁₅)(R₁₆)- gebunden ist, z.B.



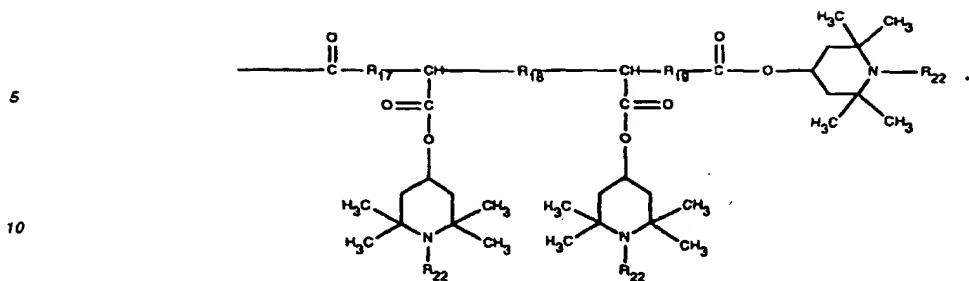
35 In den Verbindungen der Formel VI ist die Endgruppe, die an den Carbonylrest gebunden ist, z.B.



45 und die Endgruppe, die an den Sauerstoffrest gebunden ist, bedeutet z.B.

50

55



Ebenfalls bevorzugt ist ein Stabilisatorgemisch, worin R₁, R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, C₇-C₉-Phenylalkyl oder eine Gruppe der Formel II bedeuten oder

20 die Reste R₄ und R₅ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden

R₂ C₂-C₁₀-Alkylen ist und

n₁ eine Zahl von 2 bis 25 ist;

n₂', n₂'' unabhängig voneinander eine Zahl von 2 bis 4 sind und

R₇ C₁-C₄-Alkyl bedeutet;

25 n₃ und n₃'' unabhängig voneinander eine Zahl von 2 bis 25 sind;

R₉ und R₁₃ eine direkte Bindung oder eine Gruppe -N(X₁)-CO-X₂-CO-N(X₃)- bedeuten,

X₁ und X₃ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl sind, X₂ eine direkte Bindung ist,

R₁₁ und R₁₅ C₁-C₂₅-Alkyl oder Phenyl sind,

R₁₂ und R₁₆ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten,

30 R₁₄ C₁-C₂₅-Alkyl oder eine Gruppe der Formel II ist und

n₄ eine Zahl von 1 bis 25 darstellt;

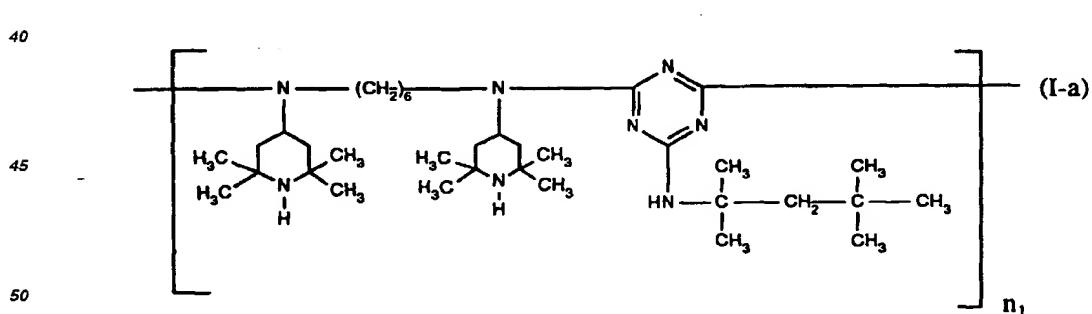
R₁₇, R₁₉, R₂₀ und R₂₁ C₁-C₄-Alkylen sind,

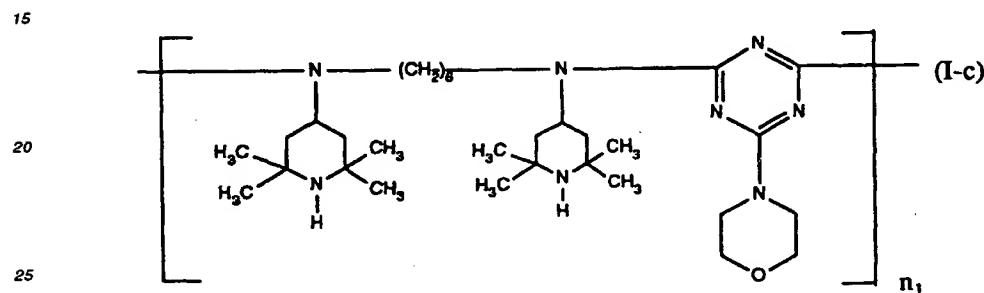
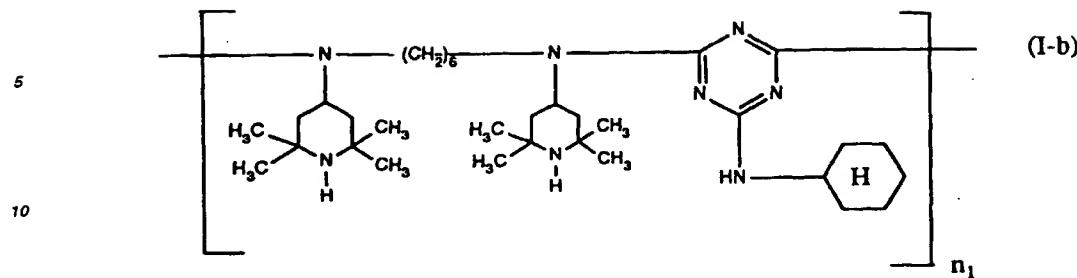
R₁₈ eine direkte Bindung ist und

n₅ eine Zahl von 1 bis 25 darstellt.

35 Besonders bevorzugt ist ein Stabilisatorgemisch, worin die Komponente a) mindestens eine Verbindung der Formel

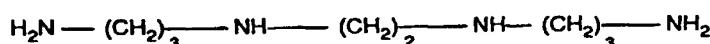
(I-a), (I-b) oder (I-c) ist,



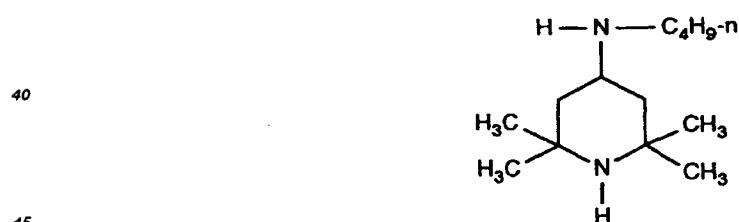


worin n_1 eine Zahl von 2 bis 20 bedeutet;
die Komponente b) ein Produkt erhältlich durch Umsetzung eines durch Reaktion eines Polyamins der Formel

30



35 mit Cyanursäurechlorid erhaltenen Produktes mit einer Verbindung der Formel

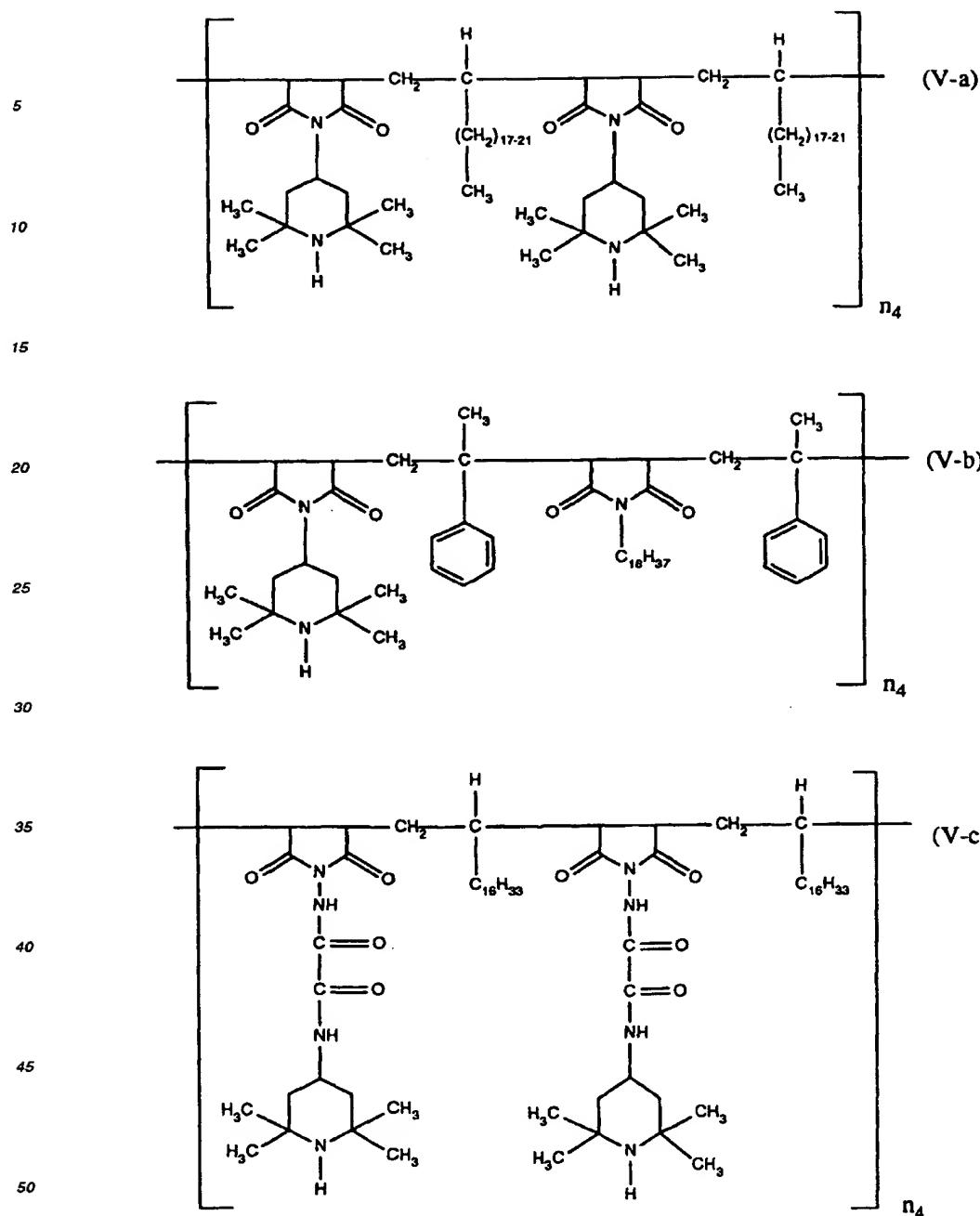


bedeutet;

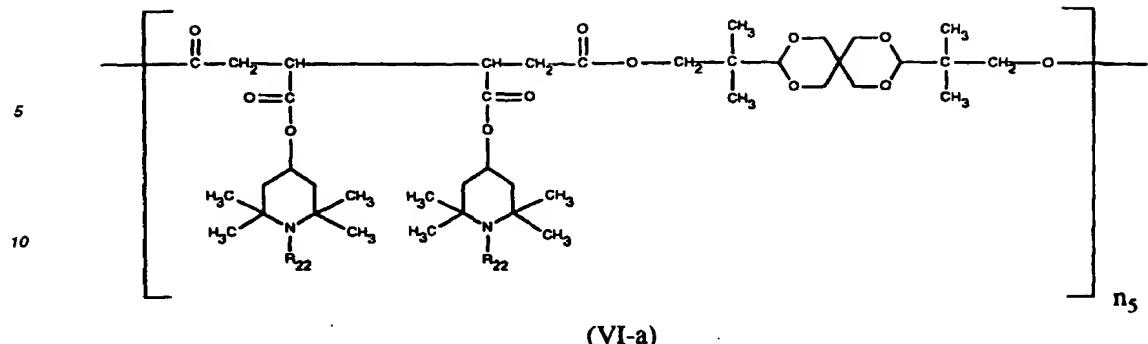
in der Komponenten c) n_3 und n_3^* unabhängig voneinander eine Zahl von 2 bis 20 sind; die Komponente d) mindestens

50 eine Verbindung der Formel (V-a), (V-b) oder (V-c) ist,

55



worin n_4 eine Zahl von 1 bis 20 ist;
die Komponente e) mindestens eine Verbindung der Form VI-a ist,



15

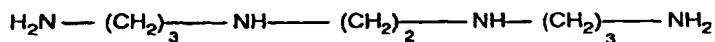
worin R₂₂ Wasserstoff oder Methyl bedeutet und n₅ eine Zahl von 1 bis 20 ist.
Folgende Stabilisatorgemische seien als Beispiele genannt:

- 20 1) Stabilisatorgemisch enthaltend die Komponenten a) und d),
2) Stabilisatorgemisch enthaltend die Komponenten a) und e),
3) Stabilisatorgemisch enthaltend die Komponenten b) und d),
4) Stabilisatorgemisch enthaltend die Komponenten b) und e),
5) Stabilisatorgemisch enthaltend die Komponenten c) und d) und
6) Stabilisatorgemisch enthaltend die Komponenten c) und e).

25

Besonders bevorzugt sind folgende Stabilisatorsysteme:

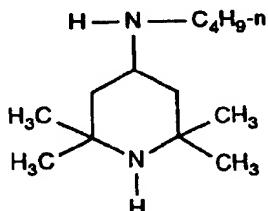
- 30 a) Stabilisatorgemisch enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (I-a) und mindestens eine Verbindung der Formel (V-a), (V-b), (V-c) oder (VI-a),
b) Stabilisatorgemisch enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (I-b) und mindestens eine Verbindung der Formel (V-a), (V-b), (V-c) oder (VI-a),
c) Stabilisatorgemisch enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (I-c) und mindestens eine Verbindung der Formel (V-a), (V-b), (V-c) oder (VI-a),
d) Stabilisatorgemisch enthaltend ein Produkt - erhältlich durch Umsetzung eines durch Reaktion eines Polyamins
35 der Formel



40

mit Cyanursäurechlorid erhaltenen Produktes mit einer Verbindung der Formel

45



50

- und mindestens eine Verbindung der Formel (V-a), (V-b), (V-c) oder (VI-a) und
e) Stabilisatorgemisch enthaltend mindestens eine Verbindung der Formeln IVa und IVb und mindestens eine Verbindung der Formel (V-a), (V-b), (V-c) oder (VI-a).

55

Beispielhaft seien insbesondere die folgenden Kombinationen genannt:

®CHIMASSORB 944/UVINUL 5050 H,

EP 0 741 163 A1

⑧CHIMASSORB 944/⑧LICHTSCHUTZSTOFF UV 31,
⑧CHIMASSORB 944/⑧LUCHEM B 18, ⑧CHIMASSORB 944/⑧MARK LA 63,
⑧CHIMASSORB 944/⑧MARK LA 68,
⑧CYASORB UV 3346/UVINUL 5050 H,
⑧CYASORB UV 3346/⑧LICHTSCHUTZSTOFF UV 31,
⑧CYASORB UV 3346/⑧LUCHEM B 18, ⑧CYASORB UV 3346/⑧MARK LA 63,
⑧CYASORB UV 3346/⑧MARK LA 68,
⑧DASTIB 1082/UVINUL 5050 H, ⑧DASTIB 1082/⑧LICHTSCHUTZSTOFF UV 31,
⑧DASTIB 1082/⑧LUCHEM B 18, ⑧DASTIB 1082/⑧MARK LA 63,
⑧DASTIB 1082/⑧MARK LA 68,
⑧UASORB HA 88/⑧UVINUL 5050 H,
⑧UVASORB HA 88/⑧LICHTSCHUTZSTOFF UV 31,
⑧UVASORB HA 88/⑧LUCHEM B 18, ⑧UVASORB HA 88/⑧MARK LA 63,
⑧UVASORB HA 88/⑧MARK LA 68,
⑧HOSTAVIN N 30/⑧UVINUL 5050 H,
⑧HOSTAVIN N 30/⑧LICHTSCHUTZSTOFF UV 31,
⑧HOSTAVIN N 30/⑧LUCHEM B 18, ⑧HOSTAVIN N 30/⑧MARK LA 63 und
⑧HOSTAVIN N 30/⑧MARK LA 68,

20 Gegenstand der Erfindung ist auch ein Stabilisatorgemisch enthaltend unabhängig voneinander 2 Verbindungen ausgewählt aus den oben definierten Komponenten d) und e) mit der Bedingung, dass diese Verbindungen nicht gleich sein dürfen.

Bevorzugt sind Stabilisatorgemische enthaltend unabhängig voneinander 2 Komponenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Komponenten d-1), d-2), d-3), e-1) und e-2), wobei die Komponenten verschieden sind und die Komponente d-1) mindestens eine Verbindung der Formel V-a, die Komponente d-2) mindestens eine Verbindung der Formel V-b, die Komponente d-3) mindestens eine Verbindung der Formel V-c, die Komponente e-1) mindestens eine Verbindung der Formel VI-a, worin R₂₂ Wasserstoff bedeutet, und die Komponente e-2) mindestens eine Verbindung der Formel VI-a, worin R₂₂ Methyl ist, bedeuten und die Formeln V-a, V-b, V-c und VI-a die oben angegebenen Definitionen besitzen.

30 Besonders bevorzugt sind auch folgende Stabilisatorsysteme:

- I) Stabilisatorgemisch enthaltend die Komponente d-1) und die Komponente d-2), d-3), e-1) oder e-2),
- II) Stabilisatorgemisch enthaltend die Komponente d-2) und die Komponente d-3), e-1) oder e-2),
- III) Stabilisatorgemisch enthaltend die Komponente d-3) und die Komponente e-1) oder e-2) und
- IV) Stabilisatorgemisch enthaltend die Komponenten e-1) und e-2).

Beispielhaft seien insbesondere die folgenden Kombinationen genannt:

40 ⑧UVINUL 5050 H/⑧LICHTSCHUTZSTOFF UV 31,
⑧UVINUL 5050 H/⑧LUCHEM B 18, ⑧UVINUL 5050 H/⑧MARK LA 63,
⑧UVINUL 5050 H/⑧MARK LA 68,
⑧LICHTSCHUTZSTOFF UV 31/⑧LUCHEM B 18,
⑧LICHTSCHUTZSTOFF UV 31/⑧MARK LA 63,
⑧LICHTSCHUTZSTOFF UV 31/⑧MARK LA 68,
45 ⑧LUCHEM B 18/⑧MARK LA 63, ⑧LUCHEM B 18/⑧MARK LA 68 und
⑧MARK LA 63/⑧MARK LA 68.

Die erfindungsgemässen Stabilisatorgemische eignen sich zum Stabilisieren von organischen Materialien gegen thermischen, oxidativen oder lichtinduzierten Abbau. Beispiele für derartige Materialien sind:

- 50 1. Polymere von Mono- und Diolefinen, beispielsweise Polypropylen, Polyisobutylen, Polybuten-1, Poly-4-methylpenten-1, Polyisopren oder Polybutadien sowie Polymerisate von Cycloolefinen wie z.B. von Cyclopenten oder Norbornen; ferner Polyethylen (das gegebenenfalls vernetzt sein kann), z.B. Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen hoher Dichte und hoher Molmasse (HDPE-HMW), Polyethylen hoher Dichte und ultrahoher Molmasse (HDPE-UHMW), Polyethylen mittlerer Dichte (MDPE), Polyethylen niederer Dichte (LDPE), lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE), verzweigtes Polyethylen niedriger Dichte (VLDPE).

55 Polyoolefine, d.h. Polymere von Monoolefinen, wie sie beispielhaft im vorstehenden Absatz erwähnt sind, insbesondere Polyethylen und Polypropylen, können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden, insbeson-

dere nach den folgenden Methoden:

- a) radikalisch (gewöhnlich bei hohem Druck und hoher Temperatur).
- b) mittels Katalysator, wobei der Katalysator gewöhnlich ein oder mehrere Metalle der Gruppe IVb, Vb, VIb oder VIII enthält. Diese Metalle besitzen gewöhnlich einen oder mehrere Liganden wie Oxide, Halogenide, Alkoholate, Ester, Ether, Amine, Alkyne und/oder Aryle, die entweder π - oder σ -koordiniert sein können. Diese Metallkomplexe können frei oder auf Träger fixiert sein, wie beispielsweise auf aktiviertem Magnesiumchlorid, Titan(III)chlorid, Aluminiumoxid oder Siliziumoxid. Diese Katalysatoren können im Polymerisationsmedium löslich oder unlöslich sein. Die Katalysatoren können als solche in der Polymerisation aktiv sein, oder es können weitere Aktivatoren verwendet werden, wie beispielsweise Metallalkyle, Metallhydride, Metallalkylhalogenide, Metallalkyloxide oder Metallalkyloxane, wobei die Metalle Elemente der Gruppen Ia, IIa und/oder IIIa sind. Die Aktivatoren können beispielsweise mit weiteren Ester-, Ether-, Amin- oder Silylather-Gruppen modifiziert sein. Diese Katalysatorsysteme werden gewöhnlich als Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), Metallocen oder Single Site Katalysatoren (SSC) bezeichnet.
- 2. Mischungen der unter 1) genannten Polymeren, z.B. Mischungen von Polypropylen mit Polyisobutylen, Polypropylen mit Polyethylen (z.B. PP/HDPE, PP/LDPE) und Mischungen verschiedener Polyethylentypen (z.B. LDPE/HDPE).
- 3. Copolymeren von Mono- und Diolefinen untereinander oder mit anderen Vinylmonomeren, wie z.B. Ethylen-Propylen-Copolymeren, lineares Polyethylen niederer Dichte (LLDPE) und Mischungen desselben mit Polyethylen niederer Dichte (LDPE), Propylen-Buten-1-Copolymeren, Propylen-Isobutylen-Copolymeren, Ethylen-Buten-1-Copolymeren, Ethylen-Hexen-Copolymeren, Ethylen-Methylpenten-Copolymeren, Ethylen-Hepten-Co-polymeren, Ethylen-Octen-Copolymeren, Propylen-Butadien-Copolymeren, Isobutylen-Isopren-Copolymeren, Ethylen-Alkylacrylat-Copolymeren, Ethylen-Alkylmethacrylat-Copolymeren, Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren und deren Copolymeren mit Kohlenstoffmonoxid, oder Ethylen-Acrylicsäure-Copolymeren und deren Salze (Ionomere), sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylennorbornen; ferner Mischungen solcher Copolymeren untereinander und mit unter 1) genannten Polymeren, z.B. Polypropylen/Ethylen-Propylen-Copolymeren, LDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, LDPE/Ethylen-Acrylicsäure-Copolymeren, LLDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, LLDPE/Ethylen-Acrylicsäure-Copolymeren und alternierend oder statistisch aufgebaute Polyalkylen/Kohlenstoffmonoxid-Copolymeren und deren Mischungen mit anderen Polymeren wie z.B. Polyamiden.
- 4. Kohlenwasserstoffharze (z.B. C₅-C₉) inklusive hydrierte Modifikationen davon (z.B. Klebrigmacherharze) und Mischungen von Polyalkylenen und Stärke.
- 5. Polystyrol, Poly-(p-methylstyrol), Poly-(α -methylstyrol).
- 6. Copolymeren von Styrol oder α -Methylstyrol mit Dienen oder Acrylderivaten, wie z.B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril, Styrol-Alkylmethacrylat, Styrol-Butadien-Alkylacrylat und -methacrylat, Styrol-Maleinsäureanhydrid, Styrol-Acrylnitril-Methylacrylat; Mischungen von hoher Schlagzähigkeit aus Styrol-Copolymeren und einem anderen Polymer, wie z.B. einem Polyacrylat, einem Dien-Polymeren oder einem Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren; sowie Block-Copolymeren des Styrols, wie z.B. Styrol-Butadien-Styrol, Styrol-Isopren-Styrol, Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol oder Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol.
- 7. Ptfcopolymeren von Styrol oder α -Methylstyrol, wie z.B. Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-Styrol- oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymeren, Styrol und Acrylnitril (bzw. Methacrylnitril) auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäureimid auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureimid auf Polybutadien, Styrol und Alkylacrylate bzw. Alkylmethacrylate auf Polybutadien, Styrol und Acrylnitril auf Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren, Styrol und Acrylnitril auf Polyalkylacrylaten oder Polyalkylmethacrylaten, Styrol und Acrylnitril auf Acrylat-Butadien-Copolymeren, sowie deren Mischungen mit den unter 6) genannten Copolymeren, wie sie z.B. als sogenannte ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymeren bekannt sind.
- 8. Halogenhaltige Polymere, wie z.B. Polychloropren, Chlorkautschuk, chloriertes und bromiertes Copolymer aus Isobutyl-Isopren (Halobutylkautschuk), chloriertes oder chlorsulfonierte Polyethylen, Copolymeren von Ethylen und chloriertem Ethylen, Epichlorhydrinhomo- und -copolymeren, insbesondere Polymere aus halogenhaltigen Vinylverbindungen, wie z.B. Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid, sowie deren Copolymeren, wie Vinylchlorid-Vinylidenchlorid, Vinylchlorid-Vinylacetat oder Vinylidenchlorid-Vinylacetat.
- 9. Polymere, die sich von α , β -ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Polyacrylate und Polymethacrylate, mit Butylacrylat schlagzäh modifizierte Polymethylmethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile.
- 10. Copolymeren der unter 9) genannten Monomeren untereinander oder mit anderen ungesättigten Monomeren, wie z.B. Acrylnitril-Butadien-Copolymeren, Acrylnitril-Alkylacrylat-Copolymeren, Acrylnitril-Alkoxyalkylacrylat-Copolymeren, Acrylnitril-Vinylhalogenid-Copolymeren oder Acrylnitril-Alkylmethacrylat-Butadien-Terpolymeren.
- 11. Polymere, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. deren Acylderivaten oder Acetalen ableiten,

EP 0 741 163 A1

- wie Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, -stearat, -benzoat, -maleat, Polyvinylbutyral, Polyallylphtalat, Polyallylmalamin; sowie deren Copolymeren mit in Punkt 1 genannten Olefinen.
12. Homo- und Copolymeren von cyclischen Ethern, wie Polyalkylenglykole, Polyethylenoxyd, Polypropylenoxyd oder deren Copolymeren mit Bisglycidylethern.
- 5 13. Polyacetale, wie Polyoxytmethylén, sowie solche Polyoxytmethylene, die Comonomere, wie z.B. Ethylenoxid, enthalten; Polyacetale, die mit thermoplastischen Polyurethanen, Acrylaten oder MBS modifiziert sind.
14. Polyphenylenoxide und -sulfide und deren Mischungen mit Styrolpolymeren oder Polyamiden.
- 10 15. Polyurethane, die sich von Polyethern, Polyesteren und Polybutadienen mit endständigen Hydroxylgruppen einerseits und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten andererseits ableiten, sowie deren Vorprodukte.
16. Polyamide und Copolyamide, die sich von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen ableiten, wie Polyamid 4, Polyamid 6, Polyamid 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, Polyamid 11, Polyamid 12, aromatische Polyamide ausgehend von m-Xylo, Diamin und Adipinsäure; Polyamide, hergestellt aus Hexamethylendiämin und Iso- und/oder Terephthalsäure und gegebenenfalls einem Elastomer als Modifikator, z.B. Poly-2,4,4-trimethylhexamethylterephthalamid oder Poly-m-phenylen-isophthalamid. Block-Copolymeren der vorstehend genannten Polyamide mit Polyolefinen, Olefin-Copolymeren, Ionomeren oder chemisch gebundenen oder gepropften Elastomeren; oder mit Polyethern, wie z.B. mit Polyethylen glykol, Polypropylenglykol oder Polytetramethylenglykol. Ferner mit EPDM oder ABS modifizierte Polyamide oder Copolyamide; sowie während der Verarbeitung kondensierte Polyamide ("RIM-Polyamidsysteme").
17. Polyharnstoffe, Polyimide, Polyamid-imide, Polyetherimide, Polyesterimide, Polyhydantoin und Polybenzimidazole.
- 20 18. Polyester, die sich von Dicarbonsäuren und Dialkoholen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen ableiten, wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Poly-1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat, Polyhydroxybenzoate, sowie Block-Polyether-ester, die sich von Polyethern mit Hydroxylengruppen ableiten; ferner mit Polycarbonaten oder MBS modifizierte Polyester.
19. Polycarbonate und Polyestercarbonate.
- 25 20. Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.
21. Vernetzte Polymere, die sich von Aldehyden einerseits und Phenolen, Harnstoff oder Melamin andererseits ableiten, wie Phenol-Formaldehyd-, Harnstoff-Formaldehyd- und Melamin-Formaldehydharze.
22. Trocknende und nicht-trocknende Alkydharze.
- 30 23. Ungesättigte Polyesterharze, die sich von Copolyestern gsättigter und ungesättigter Dicarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen, sowie Vinylverbindungen als Vernetzungsmittel ableiten, wie auch deren halogenhaltige, schwerbrennbare Modifikationen.
24. Vernetzbare Acrylharze, die sich von substituierten Acrylsäureestern ableiten, wie z.B. von Epoxyacrylaten, Urethan-acrylaten oder Polyester-acrylaten.
- 35 25. Alkydharze, Polyesterharze und Acrylatharze, die mit Melaminharzen, Harnstoffharzen, Isocyanaten, Isocyanuraten, Polyisocyanaten oder Epoxidharzen vernetzt sind.
26. Vernetzte Epoxidharze, die sich von aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Glycidylverbindungen ableiten, z.B. Produkte von Bisphenol-A-diglycidylether, Bisphenol-F-diglycidylether, die mittels üblichen Härtern wie z.B. Anhydriden oder Aminen mit oder ohne Beschleunigern vernetzt werden.
- 40 27. Natürliche Polymere, wie Cellulose, Naturkautschuk, Gelatine, sowie deren polymerhomolog chemisch abgewandelte Derivate; wie Celluloseacetate, -propionate und -butyrate, bzw. die Celluloseether, wie Methylcellulose; sowie Kolophoniumharze und Derivate.
28. Mischungen (Polyblends) der vorgenannten Polymeren, wie z.B. PP/EPDM, Polyamid/EPDM oder ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/Acrylate, POM/thermoplastisches PUR, PC/thermoplastisches PUR, POM/Acrylat, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 und Copolymeren, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS oder PBT/PET/PC.
- 45 29. Natürliche und synthetische organische Stoffe, die reine monomere Verbindungen oder Mischungen von solchen darstellen, beispielsweise Mineralöle, tierische oder pflanzliche Fette, Oele und Wachse, oder Oele, Wachse und Fette auf Basis synthetischer Ester (z.B. Phthalate, Adipate, Phosphate oder Trimellitate), sowie Abmischungen synthetischer Ester mit Mineralölen in beliebigen Gewichtsverhältnissen, wie sie z.B. als Spinnpräparationen Anwendung finden, sowie deren wässrige Emulsionen.
- 50 30. Wässrige Emulsionen natürlicher oder synthetischer Kautschuke, wie z.B. Naturkautschuk-Latex oder Latices von carboxylierten Styrol-Butadien-Copolymeren.
- 55 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher eine Zusammensetzung enthaltend ein gegen oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau empfindliches organisches Material und eines der erfindungsgemäßen Stabilisatorgemische.
- Bei dem organischen Material handelt es sich vorzugsweise um synthetische Polymere, insbesondere solche aus

den oben angegebenen Gruppen. Polyolefine sind bevorzugt und Polyethylen, Polypropylen und deren Copolymeren sind besonders bevorzugt.

Die Komponenten der erfindungsgemäßen Stabilisatorsysteme können einzeln oder miteinander vermischt dem zu stabilisierenden Material zugesetzt werden. Dabei können die Komponenten unabhängig voneinander in Mengen von 0,01 bis 4,99 % eingesetzt werden mit der Bedingung, dass die Gesamtmenge an Komponente a), b) oder c) und Komponente d) oder e), die Gesamtmenge der zwei Verbindungen ausgewählt aus den Komponenten d) und e) beziehungsweise die Gesamtmenge der zwei Komponenten ausgewählt aus den Komponenten d-1), d-2), d-3), e-1) und e-2) 0,02 bis 5 %, bezogen auf das Gesamtgewicht des zu stabilisierenden Materials beträgt.

Bevorzugt beträgt die Gesamtmenge an Komponente a), b) oder c) und Komponente d) oder e), die Gesamtmenge der zwei Verbindungen ausgewählt aus den Komponenten d) und e) beziehungsweise die Gesamtmenge der zwei Komponenten ausgewählt aus den Komponenten d-1), d-2), d-3), e-1) und e-2) 0,05 bis 3 %, insbesondere 0,05 bis 2 % oder 0,05 bis 1%, bezogen auf das Gesamtgewicht des zu stabilisierenden Materials.

Das Gewichtsverhältnis der Komponenten a), b) oder c) zur Komponente d) oder e), das Gewichtsverhältnis der zwei Verbindungen ausgewählt aus den Komponenten d) und e) zueinander beziehungsweise das Gewichtsverhältnis der zwei Komponenten ausgewählt aus den Komponenten d-1), d-2), d-3), e-1) und e-2) zueinander beträgt bevorzugt 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, beispielsweise 1:5 bis 5:1 oder 1:2 bis 2:1 oder auch 1:1.

Die Einarbeitung des erfindungsgemäßen Stabilisatorgemisches bzw. der Einzelkomponenten in das organische Material kann nach bekannten Methoden erfolgen, beispielsweise vor oder während der Formgebung oder durch Aufbringen der gelösten oder dispergierten Verbindungen auf das organische Material, gegebenenfalls unter nachträglichem Verdunsten des Lösungsmittels. Die einzelnen Komponenten der erfindungsgemäßen Stabilisatorgemische können als Pulver, Granulat oder auch in Form eines Masterbatches, der diese beispielsweise in einer Konzentration von 2,5 bis 25 Gew.-% enthält, den zu stabilisierenden Materialien zugesetzt werden.

Falls gewünscht, können die Komponenten der erfindungsgemäßen Stabilisatorsysteme vor der Einarbeitung in der Schmelze miteinander vermischt werden (melt-blending).

Die erfindungsgemäßen Stabilisatorsysteme oder deren Komponenten können vor oder während der Polymerisation oder vor der Vernetzung zugegeben werden.

Die so stabilisierten Materialien können in verschiedenster Form angewendet werden, z.B. als Folien, Fasern, Bändchen, Formmassen, Profile oder als Bindemittel für Lacke, Klebstoffe oder Kitte.

Die stabilisierten organischen Materialien der Erfindung können zusätzlich auch verschiedene herkömmliche Additive enthalten, wie beispielsweise:

1. Antioxidantien

1.1. Alkylierte Monophenole, z.B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 2-Butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-iso-butylphenol, 2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol, 2-(a-Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tri-cyclohexylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol, lineare oder in der Seitenkette verzweigte Nonylphenole wie z.B. 2,6-Di-nonyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-undec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-heptadec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-tridec-1'-yl)-phenol und Mischungen davon.

1.2. Alkylthiomethylphenole, z.B. 2,4-Di-octylthiomethyl-6-tert-butylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-methylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-ethylphenol, 2,6-Di-dodecylthiomethyl-4-nonylphenol.

1.3. Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone, z.B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-amyl-hydrochinon, 2,6-Diphenyl-4-octadecyl-oxyphenol, 2,6-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl-stearat, Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)adipat.

1.4. Tocopherole, z.B. α -Tocopherol, β -Tocopherol, γ -Tocopherol, δ -Tocopherol und Mischungen davon (Vitamin E).

1.5. Hydroxylierte Thiodiphenylether, z.B. 2,2'-Thio-bis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thio-bis(4-octylphenol), 4,4'-Thio-bis(6-tert-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol), 4,4'-Thio-bis(3,6-di-sec.-amylphenol), 4,4'-Bis(2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-disulfid.

1.6. Alkylieden-Bisphenole, z.B. 2,2'-Methylen-bis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis(6-tert-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylen-bis[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)-phenol], 2,2'-Methylen-bis(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylen-bis(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-

- 5 Ethylen-bis-(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethylen-bis(6-tert-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylen-bis[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-Methylen-bis[6-(α,α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylen-bis(2,6-di-tert-butylphenol), 4,4'-Methylen-bis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 1,1-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 2,6-Bis(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-Tris(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 1,1-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methyl-phenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan, Ethylenglycol-bis[3,3-bis(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrate], Bis(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-dicyclopentadien, Bis[2-(3-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-6-tert-butyl-4-methyl-phenyl]-terephthalat, 1,1-Bis(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)-butan, 2,2-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-n-dodecylmercapto-butana, 1,1,5,5-Tetra-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-pentan.
- 10
- 15 1.7. O-, N- und S-Benzylverbindungen, z.B. 3,5,3',5'-Tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether, Octadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl-mercaptoacetat, Tridecyl-4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl-mercaptoacetat, Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-amin, Bis(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-dithiophthalat, Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfid, Isooctyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-mercaptoacetat.
- 20 1.8. Hydroxybenzylierte Malonate, z.B. Dioctadecyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)-malonat, Di-octadecyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)-malonat, Didodecylmercaptoethyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat, Di-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl]-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat.
- 25 1.9. Hydroxybenzyl-Aromaten, z.B. 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, 1,4-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-phenol.
- 30 1.10. Triazinverbindungen, z.B. 2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-Tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurat, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat.
- 35 1.11. Benzylphosphonate, z.B. Dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Diethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylphosphonat, Ca-Salz des 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-monoethylesters.
- 40 1.12. Acylaminophenole, z.B. 4-Hydroxy-laurinsäureanilid, 4-Hydroxystearinsäureanilid, N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäureoctylester.
- 45 1.13. Ester der β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospho-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.
- 50 1.14. Ester der β -(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospho-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.
- 55 1.15. Ester der β -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospho-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

EP 0 741 163 A1

5 1.16. Ester der 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyllessigsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylen glycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexan-diol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospho-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

10 1.17. Amide der β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, wie z.B. N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethylendiamin, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethylendiamin, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin.

15 1.18. Ascorbinsäure (Vitamin C).

20 1.19. Aminische Antioxidantien, wie z.B. N,N'-Di-isopropyl-p-phenylenediamin, N,N'-Di-sec-butyl-p-phenylenediamin, N,N'-Bis(1,4-dimethyl-pentyl)-p-phenylenediamin, N,N'-Bis(1-ethyl-3-methyl-pentyl)-p-phenylenediamin, N,N'-Bis(1-methyl-heptyl)-p-phenylenediamin, N,N'-Dicyclohexyl-p-phenylenediamin, N,N'-Diphenyl-p-phenylenediamin, N,N'-Di-(naphthyl-2)-p-phenylenediamin, N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamin, N-(1,3-Dimethyl-butyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamin, N-(1-Methyl-heptyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamin, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylenediamin, 4-(p-Toluol-sulfonamido)-diphenylamin, N,N'-Dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phenylenediamin, Diphenylamin, N-Allyldiphenylamin, 4-Isopropoxy-diphenylamin, N-Phenyl-1-naphthylamin, N-(4-tert-Octylphenyl)-1-naphthylamin, N-Phenyl-2-naphthylamin, octyliertes Diphenylamin, z.B. p,p'-Di-tert-octyldiphenylamin, 4-n-Butylaminophenol, 4-Butyryl amino-phenol, 4-Nonanoylaminophenol, 4-Dodecanoyl amino-phenol, 4-Octadecanoylaminophenol, Di-(4-methoxyphenyl)-amin, 2,6-Di-tert-butyl-4-dimethyl-amino-methyl-phenol, 2,4'-Diamino-diphenylmethan, 4,4'-Diamino-diphenylmethan, N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan, 1,2-Di-[(2-methyl-phenyl)-amino]-ethan, 1,2-Di-(phenylamino)-propan, (o-Tolyl)-biguanid, Di-[4-(1',3'-dimethyl-butyl)-phenyl]amin, tert-octyliertes N-Phenyl-1-naphthylamin, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl/tert-Octyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Nonyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Dodecyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Isopropyl/Isohexyl-diphenylaminen, Gemische aus mono- und dialkylierten tert-Butyldiphenylaminen, 2,3-Dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazin, Phenothiazin, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl/tert-Octyl-phenothiazinen, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Octyl-phenothiazinen, N-Allylphenothiazin, N,N,N',N'-Tetraphenyl-1,4-diaminobut-2-en, N,N-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-hexamethylenediamin, Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-on, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-ol:

35 2. UV-Absorber und Lichtschutzmittel

40 2.1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, wie z.B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octoxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-aryl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Bis(α , α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, Mischung aus 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)-phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-(2-ethylhexyloxy)-carbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2,2'-Methylen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-phenol]; Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxy-phenyl]-benzotriazol mit Polyethylen glycol 300; [R-CH₂CH₂-COO(CH₂)₃]ⁿ mit R = 3'-tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-yl-phenyl.

45 2.2. 2-Hydroxybenzophenone, wie z.B. das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyl-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzylxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.

55 2.3. Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoesäuren, wie z.B. 4-tert-Butyl-phenyl-salicylat, Phenylsalicylat, Octylphenyl-salicylat, Dibenzoylresorcin, Bis(4-tert-butyl-benzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoësäure-2,4-di-tert-butylphenylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoësäurehe-

xadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoësäure-octadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoësäure-2-methyl-4,6-di-tert-butylphenylester.

2.4. Acrylate, wie z.B. α -Cyan- β,β -diphenylacrylsäure-ethylester bzw. -isooctylester, α -Carbomethoxy-zimtsäuremethylester, α -Cyano- β -methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester bzw. -butylester, α -Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäure-methylester, N-(β -Carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methyl-indolin.

2.5. Nickelverbindungen, wie z.B. Nickelkomplexe des 2,2'-Thio-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenols], wie der 1:1- oder der 1:2-Komplex, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden, wie n-Butylamin, Triethanolamin oder N-Cyclohexyl-diethanolamin, Nickeldibutylthiocarbamat, Nickelsalze von 4-Hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylphosphonsäure-monoalkylestern, wie vom Methyl- oder Ethylester, Nickelkomplexe von Ketoximen, wie von 2-Hydroxy-4-methyl-phenyl-undecylketoxim, Nickelkomplexe des 1-Phenyl-4-lauroyl-5-hydroxy-pyrazols, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden.

2.6. Sterisch gehinderte Amine, wie z.B. Bis(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-sebacat, Bis(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-succinat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-sebacat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-malonsäure-bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitrilotriacetat, Tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butantetraacet, 1,1'-(1,2-Ethandiyil)-bis(3,3,5,5-tetramethyl-piperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)-malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinat, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)-ethan, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)-äthan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-pyrrolidin-2,5-dion, Gemisch von 4-Hexadecyloxy- und 4-Stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylene-diamin und 4-Cyclohexylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 1,2-Bis(3-aminopropylamino)-ethan und 2,4,6-trichlor-1,3,5-triazin sowie 4-Butylamino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin (CAS Reg. No. [136504-96-6]); N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimid, N-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimid, 2-Undecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4,5]decan, Umsetzungsprodukt von 7,7,9,9-Tetramethyl-2-cycloundecyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4,5]decan und Epichlorhydrin.

2.7. Oxalsäurediamide, wie z.B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Diethoxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2,2'-Di-dodecyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxanilid, N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyloxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyl-oxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy- sowie von o- und p-Ethoxy-di-substituierten OXANILIDEN.

2.8. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, wie z.B. 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-4-tridecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propoxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-(dodecyloxy/tridecyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxy-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodecyloxy-propoxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-hexyloxyphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxy-propoxy)phenyl]-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-1,3,5-triazin.

3. Metalldesaktivatoren, wie z.B. N,N'-Diphenyloxalsäurediamid, N-Salicylal-N'-salicyloylhyclazin, N,N'-Bis(salicyloyl)-hydrazin, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin, 3-Salicyloylamino-1,2,4-triazol, Bis(benzyliden)-oxalsäuredihydrazid, Oxanilid, Isophthalsäure-dihydrazid, Sebacinsäure-bis-phenylhydrazid, N,

N'-Diacetyl-adipinsäure-dihydrazid, N,N'-Bis-salicyloyl-oxalsäure-dihydrazid, N,N'-Bis-salicyloyl-thiopropionsäure-dihydrazid.

4. Phosphite und Phosphonite, wie z.B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylidialkylphosphite, Tris(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit, Diisodecylpentaerythrit-diphosphit, Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-isodecyloxy-pentaerythritdiphosphit, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tri-stearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-methylphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-ethylphosphit.

5. Hydroxylamine wie z.B. N,N-Dibenzylhydroxylamin, N,N-diethylhydroxylamin, N,N-Dioctylhydroxylamin, N,N-Dilaurylhydroxylamin, N,N-Ditetradecylhydroxylamin, N,N-Dihexadecylhydroxylamin, N,N-Dioctadecylhydroxylamin, N-Hexadecyl-N-octadecylhydroxylamin, N-Heptadecyl-N-octadecylhydroxylamin, N,N-Dialkylhydroxylamin aus hydrierten Talgkettenaminen.

6. Nitrone wie z.B. N-Benzyl-alpha-phenyl-nitron, N-Ethyl-alpha-methyl-nitron, N-Octyl-alpha-heptyl-nitron, N-Lauryl-alpha-undecyl-nitron, N-Tetradecyl-alpha-tridecylnitron, N-Hexadecyl-alpha-pentadecyl-nitron, N-Octadecyl-alpha-heptadecyl-nitron, N-Hexadecyl-alpha-heptadecyl-nitron, N-Octadecyl-alpha-pentadecyl-nitron, N-Heptadecyl-alpha-heptadecyl-nitron, N-Octadecyl-alpha-hexadecyl-nitron, Nitron abgeleitet von N,N-Dialkylhydroxylaminen hergestellt aus hydrierten Talgkettenaminen.

7. Thiosynergisten wie z.B. Thiodipropionsäure-di-laurylester oder Thiodipropionsäure-di-stearylester.

8. Peroxidzerstörende Verbindungen, wie z.B. Ester der β -Thio-dipropionsäure, beispielsweise der Lauryl-, Stearyl-, Myristyl- oder Tridecylester, Mercaptobenzimidazol, das Zinksalz des 2-Mercaptobenzimidazols, Zink-dibutyl-dithiocarbamat, Dioctadecyldisulfid, Pentaerythrit-tetrakis(β -dodecylmercapto)-propionat.

9. Polyamidstabilisatoren, wie z.B. Kupfersalze in Kombination mit Jodiden und/oder Phosphorverbindungen und Salze des zweiwertigen Mangans.

10. Basische Co-Stabilisatoren, wie z.B. Melamin, Polyvinylpyrrolidon, Dicyandiamid, Triallylcyanurat, Harnstoff-Derivate, Hydrazin-Derivate, Amine, Polyamide, Polyurethane, Alkali- und Erdalkalisalze höherer Fettsäuren, beispielsweise Ca-Stearat, Zn-Stearat, Mg-Behenate, Mg-Stearat, Na-Ricinoleat, K-Palmitat, Antimonbrenzcatechinat oder Zinnbrenzcatechinat.

11. Nukleierungsmittel, wie z.B. anorganische Stoffe wie z.B. Talk, Metalloxide wie Titandioxid oder Magnesium-oxid, Phosphate, Carbonate oder Sulfate von vorzugsweise Erdalkalimetallen; organische Verbindungen wie Mono- oder Polycarbonsäuren sowie ihre Salze wie z.B. 4-tert-Butylbenzoësäure, Adipinsäure, Diphenylessigsäure, Natriumsuccinat oder Natriumbenzoat; polymere Verbindungen wie z.B. ionische Copolymerisate ("Ionomere").

12. Füllstoffe und Verstärkungsmittel, wie z.B. Calciumcarbonat, Silikate, Glasfasern, Glaskugeln, Asbest, Talk, Kaolin, Glimmer, Bariumsulfat, Metalloxide und -hydroxide, Ruß, Graphit, Holzmehl und Mehle oder Fasern anderer Naturprodukte, synthetische Fasern.

13. Sonstige Zusätze, wie z.B. Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, Rheologieadditive, Katalysatoren, Verlaufshilfsmittel, Optische Aufheller, Flammenschutzmittel, Antistatika, Treibmittel.

14. Benzofuranone bzw. Indolinone, wie z.B. in US-A-4 325 863, US-A-4 338 244, US-A-5 175 312, US-A-5 216 052, US-A-5 252 643, DE-A-4 316 611, DE-A-4 316 622, DE-A-4 316 876, EP-A-0 589 839 oder EP-A-0 591 102 beschrieben, oder 3-[4-(2-Acetoxyethoxy)phenyl]-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on, 5,7-Di-tert-butyl-3-[4-(2-stearoyloxyethoxy)phenyl]-benzofuran-2-on, 3,3'-Bis[5,7-di-tert-butyl-3-(4-[2-hydroxyethoxy]phenyl)-benzofuran-2-on], 5,7-Di-tert-butyl-3-(4-ethoxyphenyl)benzofuran-2-on, 3-(4-Acetoxy-3,5-dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on, 3-(3,5-Dimethyl-4-pivaloyloxy-phenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on.

Das Gewichtsverhältnis von erfindungsgemäßem Stabilisatorgemisch zu den herkömmlichen Additiven kann bei-

spielsweise 1:0,5 bis 1:5 betragen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Stabilisatorgemische zum Stabilisieren von organischem Material gegen oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau.

Die mit einem erfindungsgemäßen Stabilisatorsystem stabilisierten organischen Materialien zeichnen sich nicht nur durch eine wesentlich verbesserte Lichtbeständigkeit sondern auch zum Teil durch eine verbesserte thermische Beständigkeit aus.

Das folgende Beispiel erläutert die Erfindung weiter. Alle Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist.

10 Die in den Beispielen 1 und 2 verwendeten Lichtschutzmittel:

(Es wird jeweils der mittlere Polymerisationsgrad angegeben.)

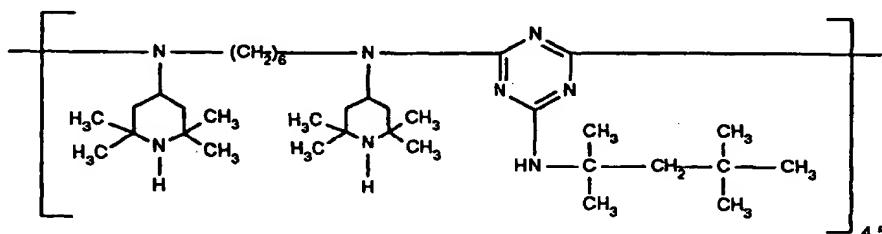
Verbindung A-1:

15

20

25

4,5

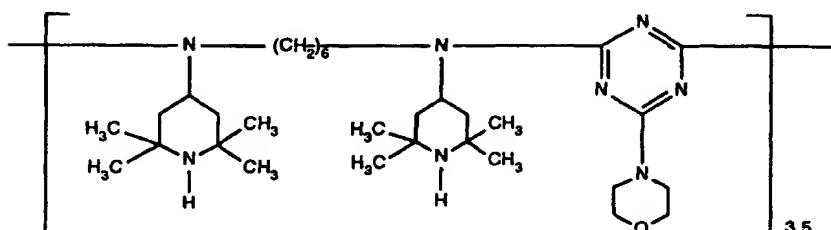


Verbindung A-2:

30

35

3,5



40

Verbindung B:

Verbindung erhältlich durch Umsetzung eines durch Reaktion eines Polyamins der Formel

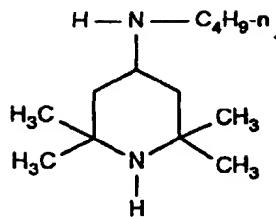
45



50

mit Cyanursäurechlorid erhaltenen Produktes mit einer Verbindung der Formel

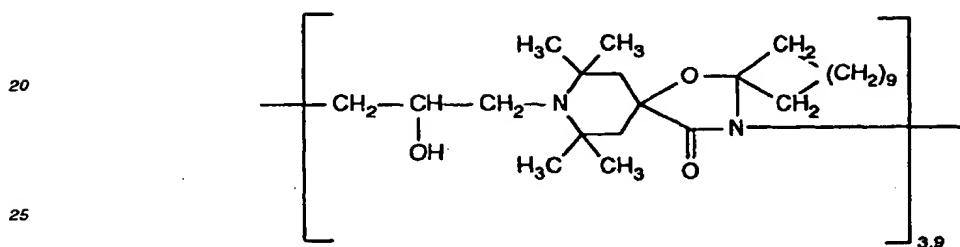
55



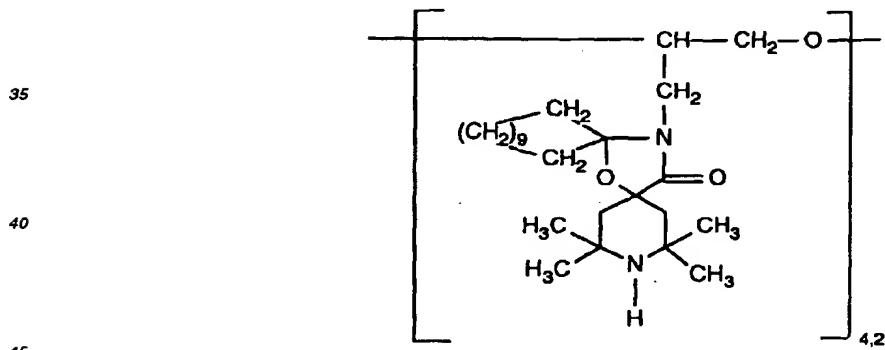
Verbindung C:

Gemisch der Verbindungen

15



und
30

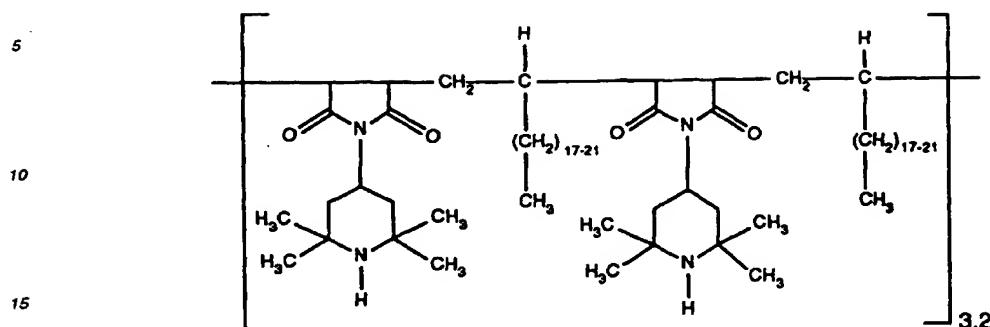


in einem Verhältnis von ca. 4:1.

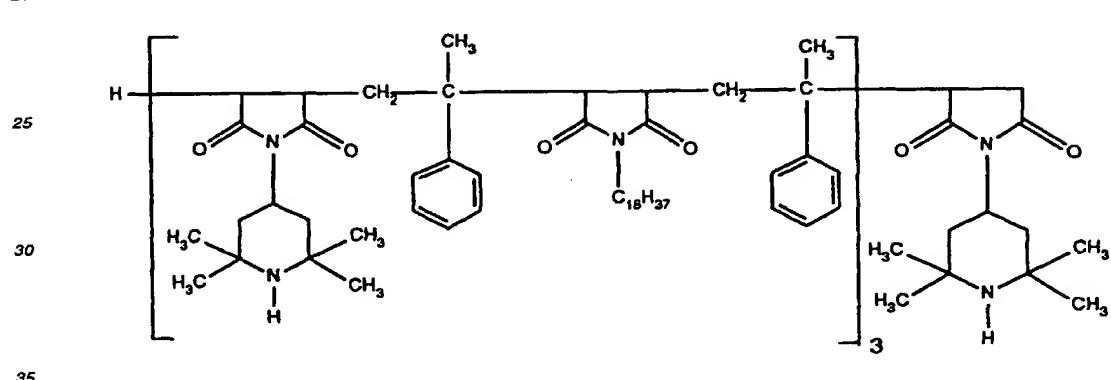
50

55

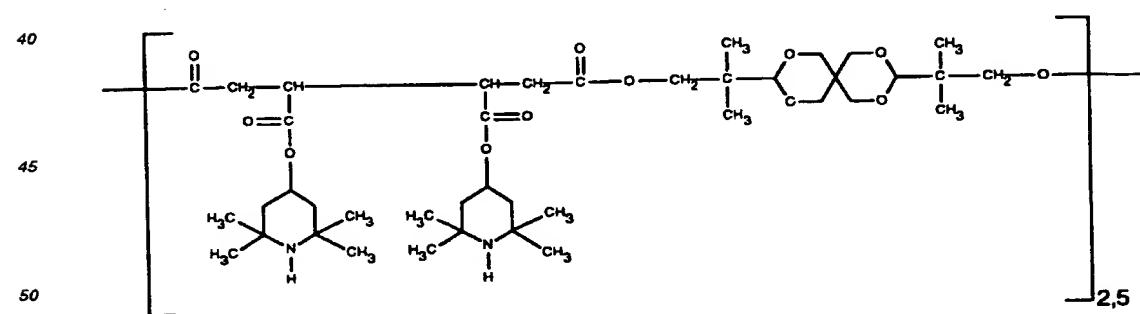
Verbindung D-1:



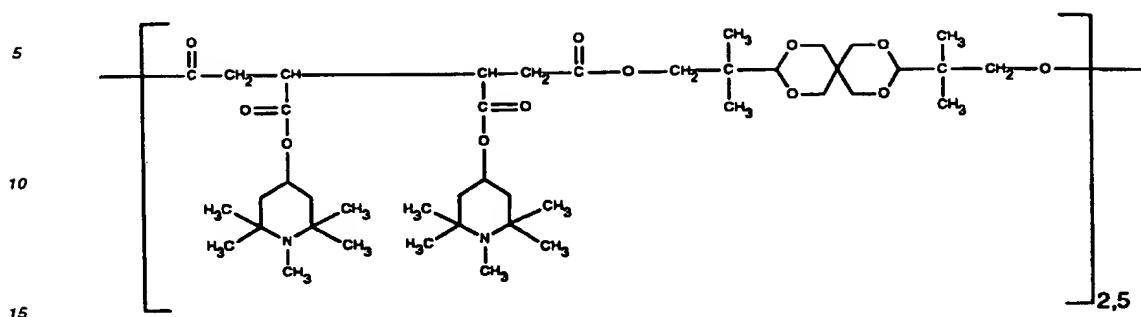
Verbindung D-2:



Verbindung E-1:



Verbindung E-2:



Beispiel 1: Lichtschutzwirkung in Polypropylen-Blockcopolymer-Folien.

100 Teile Polypropylen-Bockcopolymer-Pulver werden mit 0,05 Teilen Pentaerythrittetrakis[3-(3,5-di-tert-butyl-
 20 4-hydroxyphenyl)propionat], 0,10 Teilen Tris[2,4-di-tert-butylphenyl]phosphit, 0,1 Teilen Ca-Stearat und den in der Ta-
 belle 1 angegebenen Teilen Lichtschutzmittel im Brabenderplastographen bei 200°C während 10 Minuten homogeni-
 siert. Die so erhaltene Masse wird möglichst rasch dem Kneter entnommen und in einer Kniehebelpresse zu einer 2-3
 mm dicken Platte gepresst. Ein Teil des erhaltenen Rohpresslings wird ausgeschnitten und zwischen zwei Hochglanz-
 25 Hartaluminiumfolien mit einer hydraulischen Laborpresse während 6 Minuten bei 260°C zu einer 0,5 mm dicken Folie
 gepresst, die unverzüglich in einer wassergekühlten Presse abgekühlt wird. Aus dieser 0,5 mm dicken Folie werden
 nun Abschnitte von je 60 mm x 25 mm gestanzt und in einem WEATHER-OMETER Ci 65 (Schwarztafeltemperatur
 63° + 2°C, keine Beregnung) belichtet. In regelmässigen Zeitabständen werden diese Prüflinge aus dem Belichtungs-
 30 apparat entnommen und in einem IR-Spektrophotometer auf ihren Carbonylgehalt geprüft. Die Zunahme der Carbo-
 nylextinktion bei der Belichtung ist ein Mass für den photooxidativen Abbau des Polymeren und ist erfahrungsgemäss
 mit einem Abfall der mechanischen Eigenschaften verbunden.

Die Zeit ($T_{0.2}$ in min) bis zum Erreichen einer Carboxylextinktion von 0,2 wird in Tabelle 1 angegeben.

Die $T_{0,2}$ -Werte werden nach dem Additivitätsgesetz (B. Ranby and J.F. Rabek, Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers, Principles and Applications, a Wiley-Interscience Publication, 1975, Seiten 418-422) nach folgender Gleichung berechnet:

$$T_{0,2 \text{ berechnet}} = \frac{T_{0,2} \text{ -Lichtschutzmittel 1} + T_{0,2} \text{ -Lichtschutzmittel 2}}{2}$$

Es liegt ein synergistischer Effekt für das betreffende Gemisch vor, wenn $T_{0,2}$ gemessen > $T_{0,2}$ berechnet ist. $T_{0,2}$ berechnet wird ebenfalls in Tabelle 1 angegeben.

45

50

55

Tabelle 1: Lichtschutzwirkung in Polypropylen-Blockcopolymer-Folien.

5	Lichtschutzmittel	T_{0,2} gemessen in Stunden	T_{0,2} berechnet in Stunden
10	Kontrolle	110	
	0,20 % Verbindung A-1	1740	
15	0,20 % Verbindung A-2	2280	
20			
25			
30			
35			
40			
45			
50			
55			

EP 0 741 163 A1

	0,20 % Verbindung B	2400	
5	0,20 % Verbindung C	1710	
10	0,20 % Verbindung D-1	505	
15	0,20 % Verbindung D-2	260	
20	0,20 % Verbindung E-1	1230	
25	0,20 % Verbindung E-2	1410	
30	0,1 % Verbindung A-1 und 0,1 % Verbindung D-1	1360	1122
35	0,1 % Verbindung A-1 und 0,1 % Verbindung D-2	1160	1000
40	0,1 % Verbindung A-1 und 0,1 % Verbindung E-1	1660	1485
45	0,1 % Verbindung A-1 und 0,1 % Verbindung E-2	1810	1575
50	0,1 % Verbindung A-2 und 0,1 % Verbindung D-1	1630	1392
55	0,1 % Verbindung A-2 und 0,1 % Verbindung D-2	1310	1270
60	0,1 % Verbindung A-2 und 0,1 % Verbindung E-1	1940	1755
65	0,1 % Verbindung A-2 und 0,1 % Verbindung E-2	2010	1845

EP 0 741 163 A1

	0,1 % Verbindung B und 0,1 % Verbindung E-1	1890	1815
5	0,1 % Verbindung B und 0,1 % Verbindung E-2	2180	1905
10	0,1 % Verbindung C und 0,1 % Verbindung D-1	1410	1107
15	0,1 % Verbindung C und 0,1 % Verbindung D-2	1230	985
20	0,1 % Verbindung C und 0,1 % Verbindung E-1	1680	1470
25	0,1 % Verbindung C und 0,1 % Verbindung E-2	1710	1560
30	0,1 % Verbindung D-1 und 0,1 % Verbindung D-2	415	382
35	0,1 % Verbindung D-1 und 0,1 % Verbindung E-1	1200	867
40	0,1 % Verbindung D-1 und 0,1 % Verbindung E-2	1320	957
45	0,1 % Verbindung D-2 und 0,1 % Verbindung E-2	1070	835
50	0,1 % Verbindung E-1 und 0,1 % Verbindung E-2	1360	1320

Beispiel 2: Lichtschutzwirkung in Folien aus Polyethylen niederer Dichte.

55 100 Teile Polyethylen niederer Dichte (PE-LD-Pulver; Dichte = 0,918 g/cm³) werden mit 0,03 Teilen Octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat und den in der Tabelle 2 angegebenen Teilen Lichtschutzmittel im Brabenderplastographen bei 180°C während 10 Minuten homogenisiert. Die so erhaltene Masse wird möglichst rasch dem Kneter entnommen und in einer Presse zu einer 2-3 mm dicken Platte gepresst. Ein Teil des erhaltenen Rohpres-

EP 0 741 163 A1

slings wird ausgeschnitten und zwischen zwei Hochglanz-Hartaluminiumfolien mit einer hydraulischen Laborpresse während 6 Minuten bei 170°C zu einer 0,2 mm dicken Folie gepresst, die unverzüglich in einer wassergekühlten Presse abgekühlt wird. Aus dieser 0,2 mm Folie werden nun Abschnitte von je 60 mm x 25 mm gestanzt und einmal jede Woche während 16 Stunden über rauchende Salzsäure gehängt. Dies wird als Simulation des Effekts von halogenhaltigen Verbindungen wie z.B. gewissen Pestiziden oder Flammenschutzmitteln angesehen. Anschliessend werden die Proben in einem WEATHER-OMETER Ci 65 (Schwarztafeltemperatur 63° +/- 2°C, keine Berechnung) belichtet. In regelmässigen Zeitabständen werden diese Prüflinge aus dem Belichtungsapparat entnommen und in einem IR-Spektrophotometer auf ihren Carbonylgehalt geprüft. Die Zunahme der Carbonylextinktion bei der Belichtung ist ein Mass für den photooxidativen Abbau des Polymeren und ist erfahrungsgemäss mit einem Abfall der mechanischen Eigenschaften verbunden.

Die Zeit ($T_{0,2}$ gemessen) bis zum Erreichen einer Carbonylextinktion von 0,2 wird in Tabelle 2 angegeben.

Der synergistische Effekt wird durch einen Vergleich der berechneten mit den gemessenen $T_{0,2}$ -Werten in Analogie zu Beispiel 1 bestimmt.

15

Tabelle 2: Lichtschutzwirkung in Folien aus Polyethylen niederer Dichte.

20	Lichtschutzmittel	<u>$T_{0,2}$ gemessen in Stunden</u>	<u>$T_{0,2}$ berechnet in Stunden</u>
25	Kontrolle	200	
	0,30 % Verbindung A-1	300	

30

35

40

45

50

55

	0,30 % Verbindung A-2	247
5	0,30 % Verbindung B	245
10	0,30 % Verbindung C	340
	0,30 % Verbindung D-1	420
15	0,30 % Verbindung D-2	370
20	0,30 % Verbindung E-1	167
25	0,30 % Verbindung E-2	207
	0,15 % Verbindung A-1 und 0,15 % Verbindung D-2	355
30	0,15 % Verbindung A-1 und 0,15 % Verbindung E-1	405
35	0,15 % Verbindung A-1 und 0,15 % Verbindung E-2	350
40	0,15 % Verbindung A-2 und 0,15 % Verbindung D-1	385
45	0,15 % Verbindung A-2 und 0,15 % Verbindung E-1	390
50	0,15 % Verbindung A-2 und 0,15 % Verbindung E-2	275
55	0,15 % Verbindung B und 0,15 % Verbindung D-1	420
	0,15 % Verbindung B und 0,15 % Verbindung E-1	332
	0,15 % Verbindung B und 0,15 % Verbindung E-2	206

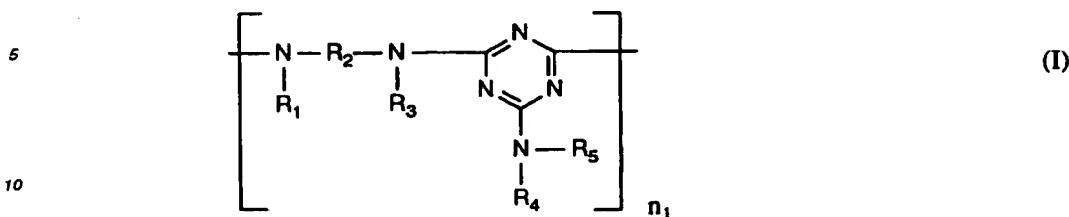
	0,15 % Verbindung E-1		
5			
	0,15 % Verbindung B und	280	226
	0,15 % Verbindung E-2		
10			
	0,15 % Verbindung C und	420	380
	0,15 % Verbindung D-1		
15			
	0,15 % Verbindung C und	415	355
	0,15 % Verbindung D-2		
20			
	0,15 % Verbindung C und	450	253
	0,15 % Verbindung E-1		
25			
	0,15 % Verbindung C und	360	273
	0,15 % Verbindung E-2		
30			
	0,15 % Verbindung D-1 und	435	395
	0,15 % Verbindung D-2		
35			
	0,15 % Verbindung D-1 und	530	293
	0,15 % Verbindung E-1		
40			
	0,15 % Verbindung D-1 und	395	313
	0,15 % Verbindung E-2		
45			
	0,15 % Verbindung D-2 und	410	268
	0,15 % Verbindung E-1		
50			
	0,15 % Verbindung D-2 und	355	298
	0,15 % Verbindung E-2		

55 **Patentansprüche**

1. Stabilisatorgemisch enthaltend eine Komponente a), b) oder c) und eine Komponente d) oder e), wobei

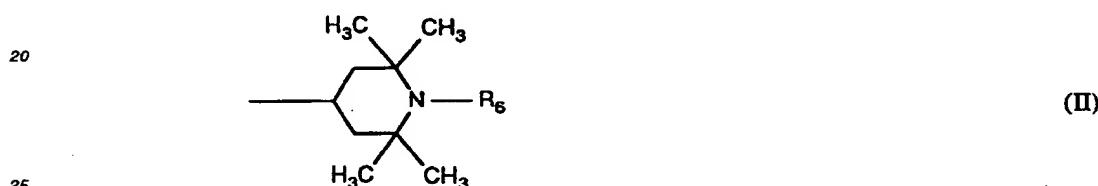
EP 0 741 163 A1

die Komponente a) mindestens eine Verbindung der Formel I ist,



15

worin R_1 , R_3 , R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, durch
 C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, Phenyl, durch -OH und/oder C_1 - C_{10} -Alkyl substituiertes Phenyl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl, am Phenylrest durch -OH und/oder C_1 - C_{10} -Alkyl substituiertes C_7 - C_9 -Phenylalkyl oder eine Gruppe der Formel II bedeuten,



30

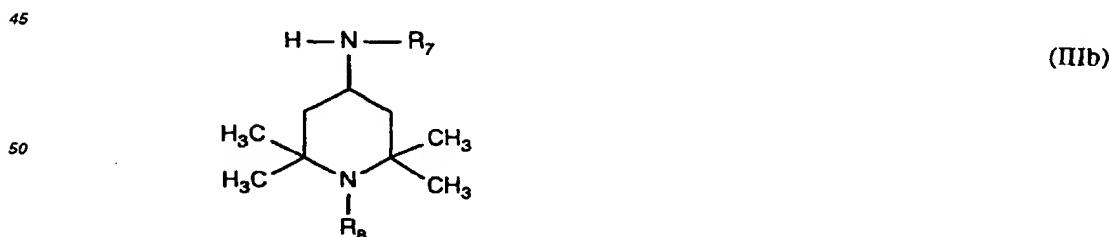
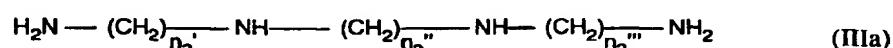
R_2 C_2 - C_{18} -Alkylen, C_5 - C_7 -Cycloalkylen oder C_1 - C_4 -Alkylen(C_5 - C_7 -cycloalkylen) ist oder die Reste R_1 , R_2 und R_3 zusammen mit den Stickstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 10-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden oder

35

R_4 und R_5 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- bis 10-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden,
 R_6 Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, O' - CH_2CN , C_3 - C_6 -Alkenyl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl, am Phenylrest durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes C_7 - C_9 -Phenylalkyl oder C_1 - C_6 -Acyl ist,
 n_1 eine Zahl von 2 bis 50 ist und
mindestens einer der Reste R_1 , R_3 , R_4 und R_5 eine Gruppe der Formel II darstellt;

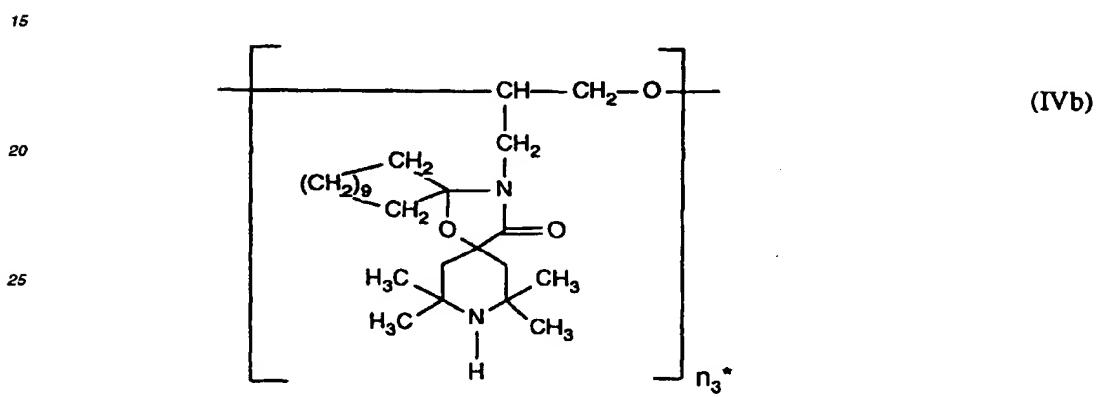
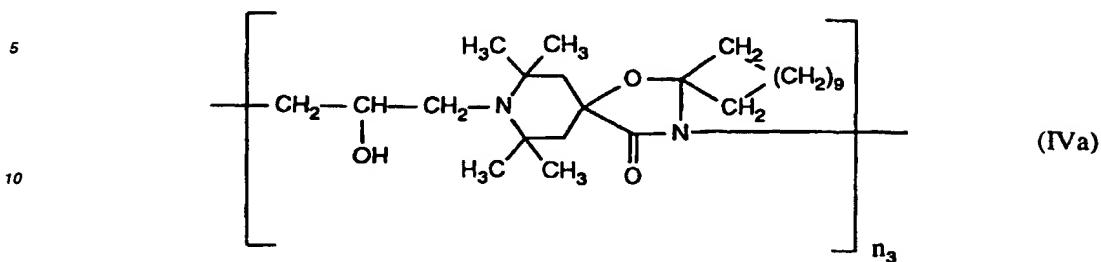
40

die Komponente b) ein Produkt erhältlich durch Umsetzung eines durch Reaktion eines Polyamins der Formel IIIa mit Cyanursäurechlorid erhaltenen Produktes mit einer Verbindung der Formel IIIb bedeutet,

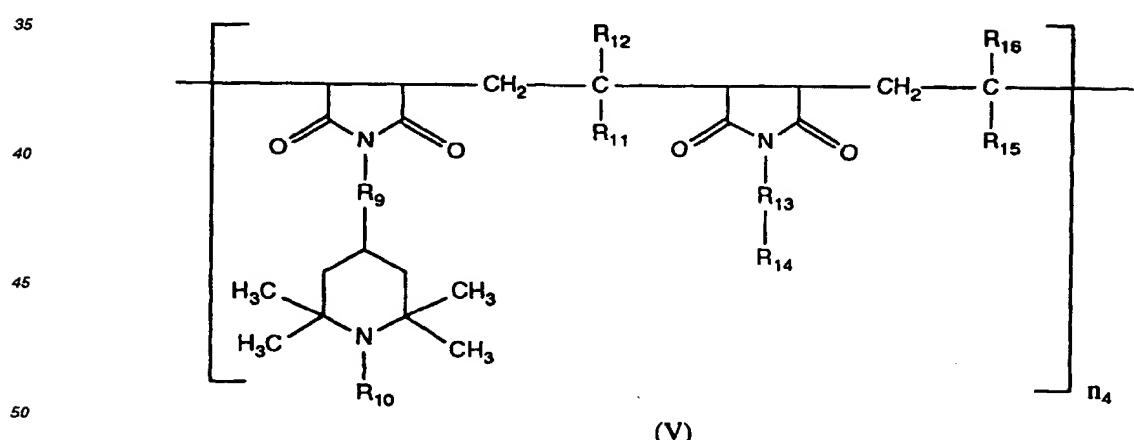


EP 0 741 163 A1

die Komponente c) mindestens eine Verbindung der Formeln IVa und IVb ist,



30 worin n_3 und n_3^* unabhängig voneinander eine Zahl von 2 bis 50 sind;
die Komponente d) mindestens eine Verbindung der Formel V ist,



55 worin R_9 und R_{13} unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder eine Gruppe $-N(X_1)-CO-X_2-CO-N(X_3)-$ bedeuten, X_1 und X_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_8 -Alkyl, C_5-C_{12} -Cycloalkyl, Phenyl, C_7-C_9 -Phenylalkyl oder eine Gruppe der Formel II sind,
 X_2 eine direkte Bindung oder C_1-C_4 -Alkylen darstellt,
 R_{10} eine der für R_6 angegebenen Bedeutungen besitzt,
 R_{11} , R_{12} , R_{15} und R_{16} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{30} -Alkyl, C_5-C_{12} -Cycloalkyl oder Phenyl

bedeuten,

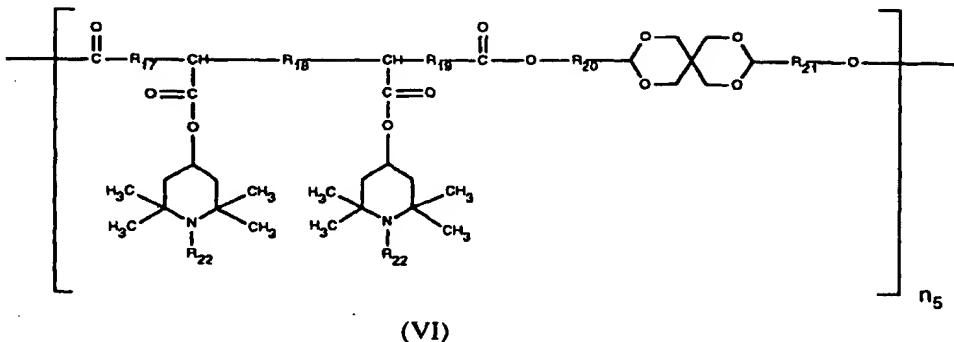
R₁₄ Wasserstoff, C₁-C₃₀-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, Phenyl oder eine Gruppe der Formel II darstellt und

n₄ eine Zahl von 1 bis 50 ist;

5

die Komponente e) mindestens eine Verbindung der Formel VI ist,

10



15

20

worin R₁₇, R₁₈, R₁₉, R₂₀ und R₂₁ unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder C₁-C₁₀-Alkylen sind,
R₂₂ eine der für R₆ angegebenen Bedeutungen besitzt und
n₅ eine Zahl von 1 bis 50 darstellt.

25

2. Stabilisatorgemisch gemäss Anspruch 1, worin R₆, R₈, R₁₀ und R₂₂ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten.

30

3. Stabilisatorgemisch gemäss Anspruch 1, worin

35

R₁, R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, C₇-C₉-Phenylalkyl oder eine Gruppe der Formel II bedeuten oder die Reste R₄ und R₅ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden

R₂ C₂-C₁₀-Alkylen ist und

n₁ eine Zahl von 2 bis 25 ist;

n₂', n₂'' und n₂''' unabhängig voneinander eine Zahl von 2 bis 4 sind und

R₇ C₁-C₄-Alkyl bedeutet;

40

n₃ und n₃* unabhängig voneinander eine Zahl von 2 bis 25 sind;

R₉ und R₁₃ eine direkte Bindung oder eine Gruppe -N(X₁)-CO-X₂-CO-N(X₃)- bedeuten,

X₁ und X₃ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl sind, X₂ eine direkte Bindung ist,

R₁₁ und R₁₅ C₁-C₂₅-Alkyl oder Phenyl sind,

R₂ und R₁₆ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten,

45

R₁₄ C₁-C₂₅-Alkyl oder eine Gruppe der Formel II ist und

n₄ eine Zahl von 1 bis 25 darstellt;

R₁₇, R₁₉, R₂₀ und R₂₁ C₁-C₄-Alkylen sind,

R₁₈ eine direkte Bindung ist und

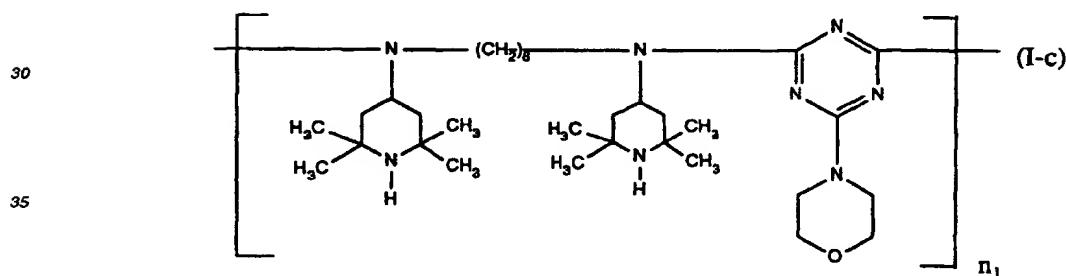
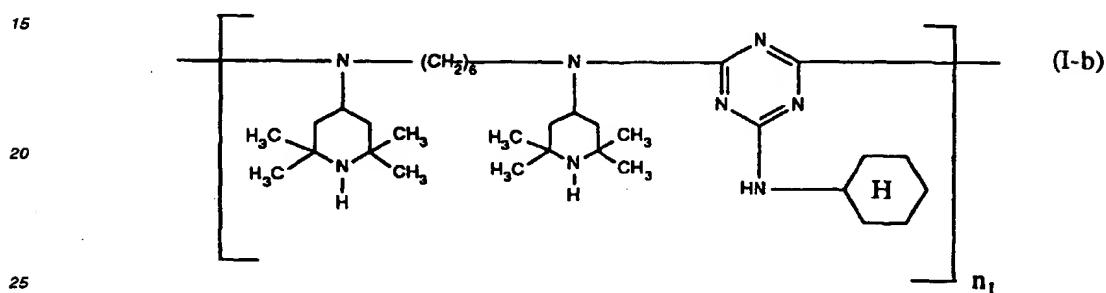
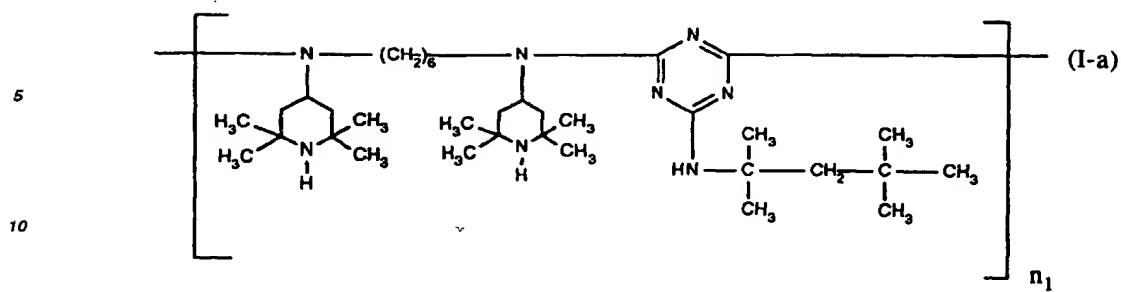
50

n₅ eine Zahl von 1 bis 25 darstellt.

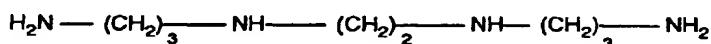
55

4. Stabilisatorgemisch gemäss Anspruch 1, worin die Komponente a) mindestens eine Verbindung der Formel (I-a), (I-b) oder (I-c) ist,

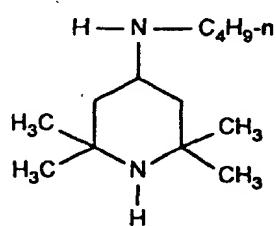
55



40 worin n_1 eine Zahl von 2 bis 20 bedeutet;
die Komponente b) ein Produkt erhältlich durch Umsetzung eines durch Reaktion eines Polyamins der Formel



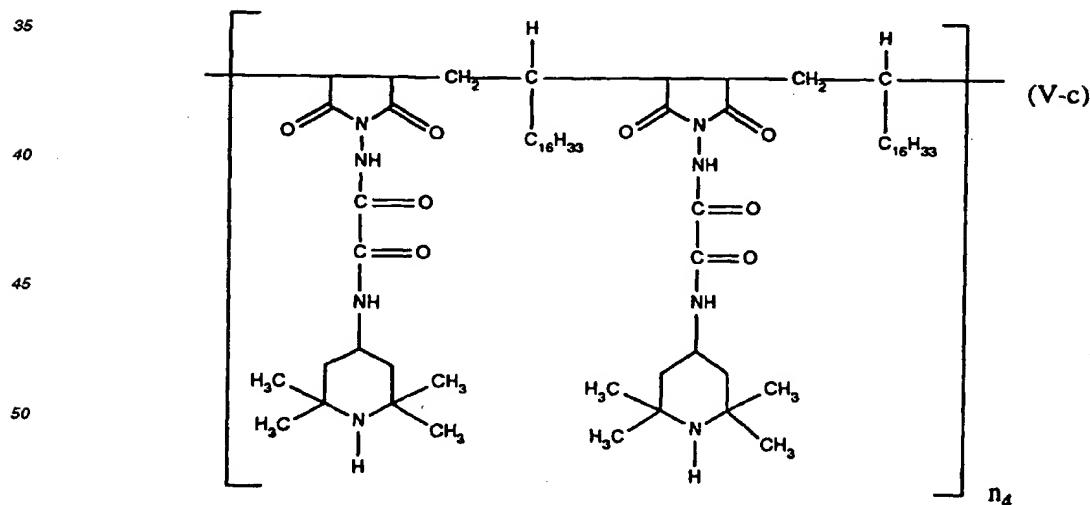
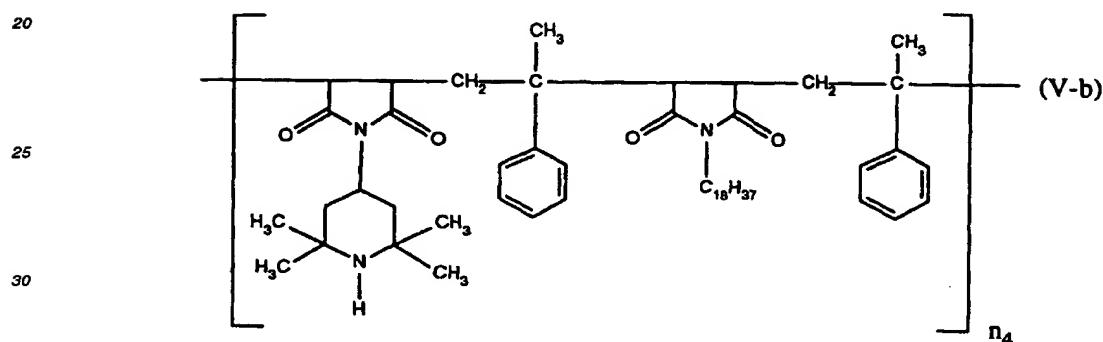
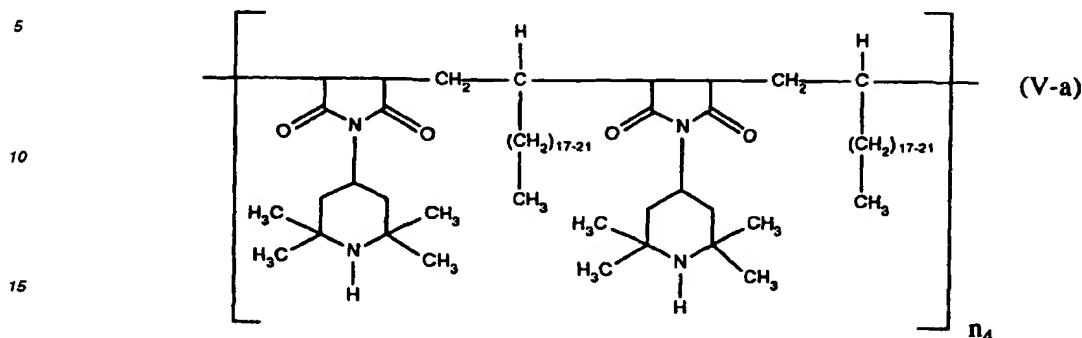
mit Cyanursäurechlorid erhaltenen Produktes mit einer Verbindung der Formel



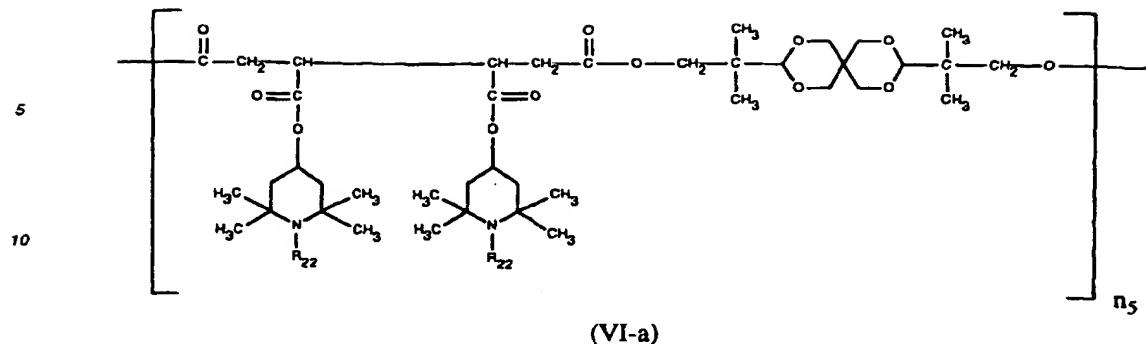
bedeutet;

EP 0 741 163 A1

in der Komponenten c) n_3 und n_3^* unabhängig voneinander eine Zahl von 2 bis 20 sind; die Komponente d) mindestens eine Verbindung der Formel (V-a), (V-b) oder (V-c) ist,



55 worin n_4 eine Zahl von 1 bis 20 ist;
die Komponente e) mindestens eine Verbindung der Formel VI-a ist,



worin R₂₂ Wasserstoff oder Methyl bedeutet und n₅ eine Zahl von 1 bis 20 ist.

5. Stabilisatorgemisch gemäss Anspruch 1, enthaltend die Komponenten a) und d).
10. Stabilisatorgemisch gemäss Anspruch 1, enthaltend die Komponenten a) und e).
15. Stabilisatorgemisch gemäss Anspruch 1, enthaltend die Komponenten b) und d).
20. Stabilisatorgemisch gemäss Anspruch 1, enthaltend die Komponenten b) und e).
25. Stabilisatorgemisch gemäss Anspruch 1, enthaltend die Komponenten c) und d).
30. Stabilisatorgemisch gemäss Anspruch 1, enthaltend die Komponenten c) und e).
35. 11. Stabilisatorgemisch enthaltend unabhängig voneinander 2 Verbindungen ausgo wählt aus den im Anspruch 1 definierten Komponenten d) und e) mit der Bedingung, dass diese Verbindungen nicht gleich sein dürfen.
40. 12. Stabilisatorgemisch enthaltend unabhängig voneinander 2 Komponenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Komponenten d-1), d-2), d-3), e-1) und e-2), wobei die Komponenten verschieden sind und die Komponente d-1) mindestens eine Verbindung der Formel V-a, die Komponente d-2) mindestens eine Verbindung der Formel V-b, die Komponente d-3) mindestens eine Verbindung der Formel V-c, die Komponente e-1) mindestens eine Verbindung der Formel VI-a, worin R₂₂ Wasserstoff bedeutet, und die Komponente e-2) mindestens eine Verbindung der Formel VI-a, worin R₂₂ Methyl ist, bedeuten und die Formeln V-a, V-b, V-c und VI-a die im Anspruch 4 angegebenen Definitionen besitzen.
45. 13. Zusammensetzung enthaltend ein gegen oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau empfindliches organisches Material und ein Stabilisatorgemisch gemäss Anspruch 1.
14. Zusammensetzung gemäss Anspruch 13, worin das organische Material ein Polyolefin ist.
15. Zusammensetzung gemäss Anspruch 13, worin das organische Material Polyethylen, Polypropylen oder ein Copolymer von Polyethylen oder Polypropylen ist.
50. 16. Verfahren zum Stabilisieren eines organischen Materials gegen oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau, dadurch gekennzeichnet, dass in das organische Material ein Stabilisatorgemisch gemäss Anspruch 1 eingearbeitet wird.
55. 17. Zusammensetzung enthaltend ein gegen oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau empfindliches organisches Material und ein Stabilisatorgemisch gemäss Anspruch 11.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 81 0263

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)		
D,X	RESEARCH DISCLOSURE, Nr. 345, 1.Januar 1993, EMSWORTH, GB, Seiten 32-34, XP000336552 CIBA-GEIGY: "SYNERGISTIC STABILIZER COMPOSITIONS" * das ganze Dokument * ---	1,2,4,7, 8,12-17	C08K5/00 C08K5/3492 C08K5/3435 C08K5/353 C08G73/06		
A	EP-A-0 632 092 (CIBA GEIGY) * Seite 2, Zeile 10 - Zeile 31 * * Seite 5, Zeile 35 - Zeile 48 * * Seite 7, Zeile 40 - Seite 9, Zeile 8 * * Ansprüche 1-5,7-9 * ---	1,6,13, 14			
A,D	EP-A-0 252 877 (CIBA GEIGY) * Seite 2, Zeile 16 - Zeile 40 * * Seite 10, Zeile 25 - Zeile 27 * * Ansprüche 1,12-15 * -----	1,13,14			
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 2px;">RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.)</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px; text-align: center;">C08K</td> </tr> </table>				RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.)	C08K
RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.)					
C08K					
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt					
Rechercher	Abschlußdatum der Recherche	Preis			
DEN HAAG	19.August 1996	Engel, S			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfundung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund D : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur					